JUN 17 1931

1931 · NEUE FOLGE · BAND 130 · HEFT 7 bis 9

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Mai 1931

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Erwin Ott, Rudolf Schröter und Kurt Packendorff: Zur präparativen Darstellung des einfachen Ketens. Mit einer Figur im Text 177

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg)

Arne Fredga: Spaltung der trans-Tetrahydroselenophen-α,α′-dicarbonsäure in die optisch aktiven Komponenten 180

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag. (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

K. Lauer: Die Anthrachinonsulfosäuren. I. bis VII. Mitteilung. Die Trennung, Identifizierung und quantitative Bestimmung der Anthrachinonsulfosäuren. Mit 30 Figuren 185

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule in Stuttgart

Ludmila Leder: Über Chloride und andere Derivate der Dichlormaleinsäure. „Kaudersche Tetrachloride" 255

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Zur präparativen Darstellung des einfachen Ketens

Von **Erwin Ott, Rudolf Schröter** und **Kurt Packendorff**

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 16. April 1931)

Für die präparative Darstellung des einfachen Ketens kommt allein die pyrogene Zersetzung von Essigsäureanhydrid oder von Aceton durch einen Hitzdraht nach Wilsmore[1]) oder des Acetons beim Durchleiten durch ein auf 500—600° geheiztes Verbrennungsrohr, das mit Tonscherben gefüllt ist, in Frage.

$$CH_3—CO—CH_3 = CH_4 + CH_2 = C = O\,.$$

Das zuletzt genannte, von Schmidlin[2]) aufgefundene Verfahren liefert Ausbeuten von 10—14% an Keten, bezogen auf das zersetzte Aceton, unbequem dabei ist, daß ein großer Teil des Acetons unzersetzt in zu seiner Zurückhaltung bestimmte gekühlte Vorlagen übergeht und durch sein sehr großes Lösungsvermögen viel von dem Keton zurückhält, das in konz. Lösungen in Aceton sehr schnell der Polymerisation zu seinem Dimeren anheimfällt. Die Zersetzung des Acetons durch einen Hitzdraht dagegen bietet bei zweckmäßiger Versuchsanordnung ein Verfahren, das die Gewinnung des Ketens im präparativen Maßstab auf eine sehr bequeme Weise ermöglicht.

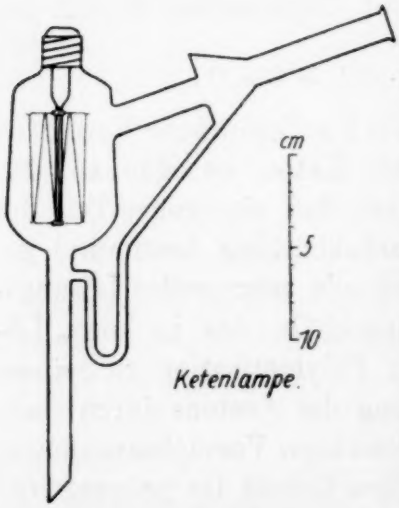
Versuche, die der eine von uns schon 1925 in seiner Dissertation mitgeteilt hat[3]), haben ergeben, daß es nicht gleichgültig ist, aus welchem Metall der Hitzdraht besteht: Eisendraht lieferte im Durchschnitt Ausbeuten von 5—7%

---

[1]) Wilsmore, Journ. chem. Soc. London **91**, 1938 (1907).
[2]) J. Schmidlin u. M. Bergmann, Ber. **43**, 2821 (1910).
[3]) R. Schröter, Dissert. Münster 1925.

des zersetzten Acetons, in einem Fall 17 %, dabei wird stets relativ viel Kohlenstoff am Metalldraht abgeschieden (8 % der in dem zersetzten Aceton enthaltenen Menge), wodurch der Draht schnell brüchig wird. Auch beim Nickel wurde die gleiche Kohlenstoffmenge abgeschieden bei einer Ketenausbeute von 12 %. Sehr brauchbar sind dagegen die sehr dünnen Drahtsterne aus Wolframdraht der käuflichen elektrischen Glühbirnen, die Ausbeuten von rund 50 % der theoretischen lieferten. Als Nebenprodukt bei der Ketendarstellung werden wechselnde, meist kleine Mengen von Dehydracetsäure beobachtet.

Ein für die Ketendarstellung geeigneter Apparat unter Verwendung von Wolframdrahtglühbirnen, der einem früher beschriebenen[1]) zur Gewinnung von Kohlensuboxyd unter Anpassung an die etwas veränderten Verhältnisse nachgebildet ist, ist aus einer Figur in der Dissertation von R. Schröter zu entnehmen. Auf sehr zweckmäßige Art läßt sich eine 50-kerzige Wolframbirne in der durch die Figur wiedergegebenen Weise in eine einfache Apparatur[2]) umformen, die wie ein Fraktionieraufsatz auf jeden beliebigen Kolben aufgesetzt werden kann. Sobald der Acetondampf alle Luft aus der Birne verdrängt hat und das Aceton gleichmäßig an dem langen Rückflußkühler siedet, der an den Aufsatz angesetzt wird, kann die Birne zum Glühen gebracht werden. Zweckmäßig verwendet man Birnen für 110 Volt, durch die starke Abkühlung durch den Acetondampf glühen dieselben bei der Verwendung von Lichtstrom von 110 Volt nur ganz dunkel, und der Ketenstrom, der aus dem Rückflußkühler entweicht,



[1]) E. Ott u. K. Schmidt, Ber. 55, 2130 (1922).

[2]) Zum Ansetzen an die Birnen wähle man ein sich gut mit der Glassorte der Birnen verbindendes Bleiglas. Der Apparat wird von dem Glasbläser Ernst Seeber, Stuttgart, Falkertstraße 42 zum Preis von RM. 3,60 einschließlich der 50-kerzigen Birne, geliefert.

ist ein ganz langsamer. Wendet man nunmehr 220 Volt an, so glüht die Birne sehr viel lebhafter, und der Ketenstrom ist ein so schneller, daß man die einzelnen Blasen nicht mehr zählen kann. Durch einen Schiebewiderstand von etwa 600 Ohm läßt sich alsdann der Gasstrom ganz beliebig regulieren. Mit dieser Apparatur läßt sich eine Ketengasentwicklung mit fast derselben Bequemlichkeit und der gleichen Stetigkeit durchführen wie die Kohlendioxydentwicklung im Kippschen Apparat.

Die Anwendungen des Ketens als Acetylierungsmittel, das in seiner Wirkung energisch und doch viel schonender ist als das ebenfalls leichtflüchtige aber bei seiner Anwendung durch die Chlorwasserstoffbildung lästige Acetylchlorid, sind sehr zahlreich, besonders ist es natürlich bei kostbaren und empfindlichen Alkoholen, wie den Sterinen, angebracht.

Das dimere Keten (Cyclobutandion bzw. Cyclobutenolon) kann leicht in jedem präparativen Maßstab gewonnen werden wenn man Aceton in mehreren Serien von hintereinandergeschalteten Waschflaschen unter Kühlung mit Ketengas sättigt. Nach dem Stehen über Nacht ist alles polymerisiert und die Lösung nimmt nunmehr beim erneuten Sättigen sehr viel größere Mengen von Keten auf und polymerisiert es schneller. Schließlich werden alle Lösungen vereinigt eingedampft und im Vakuum destilliert.

Bei der Demonstration der Ketendarstellung in der Vorlesung, zu der die abgebildete Apparatur sehr geeignet ist, kann man bei schnellem Ketenstrom den charakteristitischen Geruch des Gases am Ende einer Vorlesung in einem Hörsaal beliebiger Größe in wenigen Minuten sehr kräftig verbreiten, man kann ferner alle Reaktionen der Ketene, Anlagerung der Alkohole unter Esterbildung, starke Rötung von angefeuchtetem Lackmuspapier durch die Essigsäure, endlich fast augenblickliche Entfärbung einer ganz dünnen, violetten Jodlösung in Chloroform sehr schnell vorführen. Das bei der Jodaddition primär nach Analogie mit den anderen Halogenen zu erwartende Jodacetyl-jodid ließ sich nicht gewinnen, es ist außerordentlich zersetzlich und wird beim Einengen unter Jodabspaltung weiter verändert.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg)

Spaltung der trans-Tetrahydroselenophen-α, α'-dicarbonsäure in die optisch aktiven Komponenten

Von **Arne Fredga**

(Eingegangen am 20. April 1931)

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich die Darstellung und die wichtigsten Eigenschaften der stereoisomeren Tetrahydroselenophen-dicarbonsäuren kurz beschrieben. Die *cis*-Form wurde aus *meso*-Dibrom-adipinsäure und K_2Se_2, die *trans*-Säure aus *racem*-Dibrom-adipinsäure und K_2Se erhalten. Spätere Versuche haben gezeigt, daß es gleichgültig ist, ob man mit K_2Se_2 oder K_2Se arbeitet; in beiden Fällen erhält man eine Tetrahydroselenophen-dicarbonsäure von derselben Konfiguration wie die benutzte Dibrom-adipinsäure. Wird K_2Se_2 verwendet, scheidet sich die Hälfte des Selens aus, eine Diselenidsäure wird nicht oder höchstens spurenweise gebildet.

Die *trans*-Form wurde durch ihre optische Spaltbarkeit als solche erkannt. Wegen einiger geplanten reaktionskinetischen Untersuchungen war es von Interesse, die reinen aktiven Formen zu kennen; ich habe deshalb die vollständige Spaltung durchgeführt.

Vorläufige Spaltungsversuche mit Brucin und Chinin hatten guten Erfolg; andere Alkaloide wurden deshalb nicht geprüft. Das primäre Chininsalz gibt eine stark rechtsdrehende, das sekundäre dagegen eine linksdrehende Säure. Es ist also möglich, mit Chinin beide Antipoden zu erhalten. Die linksdrehende Form läßt sich jedoch besser mit Hilfe von Brucin isolieren; beide Brucinsalze geben gute Spaltung, das primäre Salz ist entschieden vorzuziehen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **127**, 103 (1930).

Die Drehung der aktiven Verbindungen ist ziemlich hoch; man findet für die freien Säuren in salzsaurer Lösung $[M]_D^{25} = +650{,}5^0$ bzw. -649^0. Die Aktivität der sauren und neutralen Salze ist noch höher; sie zeigen dieselben Drehungsrichtungen wie die zugehörigen Säuren. Einige Messungen in organischen Lösungsmitteln ergaben, daß die Drehung von dem Medium verhältnismäßig wenig abhängig ist.

Durch Oxydieren mit H_2O_2 läßt sich die Säure in eine Verbindung mit entgegengesetzter Drehungsrichtung überführen. Die Untersuchung der Oxydationsverhältnisse ist wegen der damit verbundenen präparativen Schwierigkeiten noch nicht abgeschlossen.

Versuche

Die im folgenden mitgeteilten polarimetrischen Messungen beziehen sich auf die Wellenlänge des Na-Lichtes. Die Temperatur war, wenn nicht anders angegeben wird, 25,0°.

(−)-Tetrahydroselenophen-α,α'-dicarbonsäure

10 g *racem*-Verbindung wurden in etwa 900 ccm heißem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 17 g wasserfreiem Brucin in 75 ccm Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das primäre Brucinsalz der (−)-Säure in kurzen, derben Prismen aus. Das Salz ist wohlcharakterisiert und wasserfrei; da die Säure zudem eine bedeutend höhere Aktivität als das Brucin besitzt, kann man den Gang der Spaltung durch Drehungsmessungen an dem Salze verfolgen.

Das Salz wird aus der 30-fachen Menge heißem Wasser, das zweckmäßig mit etwas Alkohol versetzt wird, umkrystallisiert. Nach 2—3 Umkrystallisierungen ist maximale Drehung erreicht: das Salz zeigt dann in salzsaurer Lösung bei 16° $[M] = -773^0$. Ausbeute etwa 9 g: durch Aufarbeiten der Mutterlaugen nach den letzten Fraktionen lassen sich noch 1—2 g erhalten.

0,4089 g Subst.: 0,0524 g Se.

$C_6H_8O_4Se$, $C_{28}H_{36}O_4N_2$ (617,5) Ber. Se 12,83 Gef. Se 12,81

0,1742 g in 0,4 n-Salzsäure zu 10,02 ccm gelöst, zeigten in 2 dm-Rohr bei 16° die Drehung $-4{,}355^0$: $[\alpha] = -124{,}4^0$, $[M] = -773^0$.

Das Brucinsalz wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und 5 mal mit reinem Äther ausgeschüttelt. Nach freiwilligem Verdunsten des Äthers wurde der schwach bräunliche Rückstand unter Zusatz von Tierkohle aus wenig Wasser umkrystallisiert; durch nochmaliges Umkrystallisieren wurde die Drehung nicht verändert. Die aktive Säure ist im Gegensatz zur *racem*-Verbindung in Wasser leicht löslich; die Mutterlaugen enthalten deshalb nicht unbeträchtliche Mengen Säure, die man durch Eindampfen und wiederholtes Umkrystallisieren zurückgewinnen kann.

Die Säure bildet farblose, oft zentimeterlange Prismen, die gern etwas Mutterlauge einschließen. Die Messungen sind an fein gepulvertem, über P_2O_5 getrocknetem Material ausgeführt. Schmp. 173°.

0,1429 g Subst.: 11,64 ccm 0,1102 n-NaOH (Phenolphthalein).

$C_6H_8O_4Se$ (223,3) Ber. Äq.-Gew. 111,6 Gef. Äq.-Gew. 111,4

Die Drehungsmessungen sind an etwa 0,05 molare Lösungen in 2 dm-Rohr ausgeführt.

0,1143 g in 0,4 n-Salzsäure zu 10,02 ccm gelöst: $\alpha = -6{,}63°$.

0,1112 g mit NaOH zur Hälfte neutralisiert und zu 10,12 ccm verdünnt: $\alpha = -6{,}67°$.

0,1124 g mit NaOH neutralisiert und zu 10,02 ccm verdünnt: $\alpha = -7{,}11°$.

	[α]	[M]
Freie Säure	− 290,5°	− 649°
Primäres Salz . . .	− 303,5°	− 678°
Sekundäres Salz . .	− 317°	− 708°

Das saure Salz steht also bezüglich seiner Drehung genau in der Mitte zwischen der Säure und dem neutralen Salz. Die Aktivität wurde auch in einigen organischen Lösungsmitteln bestimmt:

0,1102 g in absolutem Alkohol zu 10,02 ccm gelöst: $\alpha = -6{,}55°$.

0,1114 g in Essigester zu 10,02 ccm gelöst: $\alpha = -6{,}01°$.

0,1113 g in Aceton zu 10,02 ccm gelöst: $\alpha = -5{,}77°$.

	[α]	[M]
In Alkohol . . .	− 298°	− 665°
„ Essigester . . .	− 270,5°	− 603,5°
„ Aceton	− 260°	− 580°

Die Drehungen der sauren und neutralen wäßrigen Lösungen waren nach Verlauf einer Woche unverändert.

(+)-Tetrahydroselenophen-α,α'-dicarbonsäure

Die Mutterlaugen nach den zwei ersten Fraktionen des Brucinsalzes werden, nach Ausfällen des Brucins mit NH_3, auf etwa 100 ccm eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. In dieser Weise erhält man etwa 3 g einer Säure, die 80—90% aktive Verbindung enthält. Sie wird in saures Chininsalz überführt; man nimmt dann etwas weniger als die berechnete Menge Alkaloid, weil sich sonst leicht etwas sekundäres Salz ausscheidet, was für die Spaltung ungünstig ist. Aus demselben Grunde ist es zweckmäßig, bei den folgenden Umkrystallisierungen einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure zuzusetzen.

Für das Umkrystallisieren wird das Salz in 50prozent. Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser auf etwa 400 ccm verdünnt. Die Aktivität des Salzes ist ziemlich gering, da die Säure und das Chinin in entgegengesetzten Richtungen drehen; auch verliert es leicht einen Teil seines Krystallwassers. Um den Gang der Spaltung zu verfolgen, habe ich deshalb 0,25 g jeder Fraktion mit verdünnter Natronlauge zersetzt, das Chinin durch Ausschütteln mit Chloroform entfernt und die Aktivität nach Ansäuern mit HCl gemessen. Die Konzentration der Tetrahydroselenophen-dicarbonsäure in der Lösung wurde sodann durch Titrieren mit Jod bestimmt.

Nach 1—2maligem Umkrystallisieren des Chininsalzes ist die molekulare Drehung der Säure auf $650^0 \pm 7^0$ gestiegen und bleibt dann bei weiterem Umkrystallisieren innerhalb der Fehlergrenzen unverändert. Das Salz bildet feine, glänzende Nadeln mit $1^1/_2$ Mol Wasser, das über P_2O_5 oder im Trockenschrank bei 90^0 völlig entweicht.

0,7872 g Subst.: 0,0377 g H_2O. — 0,8520 g Subst.: 0,0405 g H_2O.

$C_6H_8O_4Se$, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, $1^1/_2H_2O$ (574,5)

Ber. H_2O 4,70 Gef. H_2O 4,79, 4,75

0,2769 g getrockneter Subst.: 0,0400 g Se.

$C_6H_8O_4Se$, $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (547,5) Ber. Se 14,47 Gef. Se 14,45

Die Säure wurde, wie die (—)-Verbindung in Freiheit gesetzt, mit Tierkohle entfärbt und zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Sie ist dem optischen Antipode äußerlich völlig ähnlich. Schmp. 173°.

0,1663 g Subst.: 13,51 ccm 0,1102 n-NaOH (Phenolphthalein).

$C_6H_8O_4Se$ (223,3) Ber. Äqu.-Gew. 111,6 Gef. Äqu.-Gew. 111,7

0,1118 g in 0,4 n-Salzsäure zu 10,02 ccm gelöst, zeigten in 2 dm-Rohr $\alpha = +6{,}50^0$: $[\alpha] = +291{,}5^0$, $[M] = +650{,}5^0$.

Dieselbe Lösung wurde auch bei 15° gemessen; von der Dichteänderung der Lösung kann abgesehen werden.

$$\alpha = +6{,}55^0\text{: } [\alpha]^{15} = +293{,}5^0, \quad [M]^{15} = +655{,}5^0.$$

Mit Silbernitrat gibt die neutrale Lösung der Säure einen flockigen, sehr voluminösen Niederschlag, der in siedendem Wasser spurenweise löslich ist. Kupfersalze erzeugen eine grüne Färbung, die auf Komplexbildung deutet; die Drehung wird jedoch von der Gegenwart von Kupfersalzen nicht merklich beeinflußt. Vielleicht wäre ein Effekt in anderen Spektralgebieten zu suchen.

Beim Zusammenbringen gleicher Mengen rechts- und linksdrehender Säure in wäßriger Lösung krystallisierte eine Säure von dem Schmp. 194° aus. Sie war der früher beschriebenen *racem*-Form (Schmp. 195°) völlig ähnlich.

Während der vorläufigen Spaltungsversuche wurden noch folgende Salze hergestellt und analysiert.

Sekundäres Chininsalz der *racem*-Säure. Längliche Prismen oder Nadeln mit 2 Mol Wasser, die bei 90° entweichen. Das Salz enthielt einen kleinen Überschuß an (−)-Säure.

0,5874 g Subst.: 0,0231 g H_2O.

$C_6H_8O_4Se$, $2(C_{20}H_{24}O_2N_2)$, $2H_2O$ (907,6) Ber. H_2O 3,97 Gef. H_2O 3,93

0,5556 g getrocknete Subst.: 0,0505 g Se.

$C_6H_8O_4Se$, $2(C_{20}H_{24}O_2N_2)$ (871,6) Ber. Se 9,09 Gef. Se 9,09

Sekundäres Brucinsalz der (−)-Säure. Längliche, dünne Tafeln oder Schuppen mit gerader Auslöschung. Der Wassergehalt liegt zwischen $4^1/_2$ und 5 Mol; trotz vieler Versuche gelang es nicht, ein stöchiometrisch wohldefiniertes Hydrat zu erhalten. Das Salz wurde in wasserfreiem Zustande analysiert.

0,4907 g Subst.: 0,0384 g Se. — 0,5026 g Subst.: 0,0393 g Se.

$C_6H_8O_4Se$, $2(C_{23}H_{26}O_4N_2)$ (1011,7) Ber. Se 7,83 Gef. Se 7,83, 7,80

Upsala, April 1931.

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Die Anthrachinonsulfosäuren

I. Mitteilung

Die Trennung, Identifizierung und quantitative Bestimmung der Anthrachinonsulfosäuren

Von **K. Lauer**

Mit 30 Figuren

(Eingegangen 6. März 1931)

Die Trennung und Identifizierung der Anthrachinonsulfosäuren ist zusammengefaßt noch nicht veröffentlicht worden. In den meisten Publikationen sind nur ungenaue oder unzusammenhängende Angaben gemacht worden. Lediglich Coppens macht nähere Angaben über die Methoden, deren er sich bei seinen Versuchen bediente.[1])

Bei der Art und Menge der Nebenprodukte der Anthrachinonsulfierung macht das quantitative Erfassen dieser Nebenprodukte große Schwierigkeiten, so daß die meisten Angaben der Literatur über ihre Art und Mengen sehr ungenau sind; da sie jedoch Rückschlüsse auf den Gang der Sulfierung gestatten, ist ihre Bestimmung von großem Wert.

Es seien daher die Ergebnisse einer großen Anzahl von Versuchen mitgeteilt, aus denen am Schluß die für die Arbeitsmethode bei der Aufarbeitung von Anthrachinonsulfierungen wichtigen Schlüsse zu ziehen sind. Zuerst sollen die für die Charakterisierung und Analyse der einzelnen Sulfosäuren wich-

[1]) Rec. **44**, 907 (1925).

tigen Eigenschaften der Säuren und ihrer anfallenden Salze zusammengestellt werden. Dann sollen die Methoden besprochen werden, die eine Bestimmung der einzelnen Säuren nebeneinander gestatten. Die genauen Angaben werden später in den Arbeitsvorschriften weiterer Veröffentlichungen gegeben werden.

Die β-Anthrachinonsulfosäure. Die Abscheidung der β-Anthrachinonsulfosäure erfolgt aus saurer und neutraler Lösung als Natronsalz durch Aussalzen, das in der Kälte hinreichend unlöslich ist, um eine praktisch quantitative Abscheidung zu erzielen. Bei Gegenwart von Verunreinigungen und anderen Sulfosäuren steigt allerdings diese Löslichkeit, so daß die Werte dann nur angenähert Geltung haben. Bei Anwesenheit bestimmter Verunreinigungen im Anthrachinon kann die Löslichkeit so hoch werden, daß sie einen Ausbuteverlust vortäuscht. In kalter gesättigter Kochsalz- oder Chlorkaliumlösung ist das „Silbersalz" und das Kaliumsalz der β-Anthrachinonsulfosäure unlöslich. In einer Kochsalzlösung, die aus zwei Teilen gesättigter Kochsalzlösung und ein Teil Wasser besteht (diese Kochsalzlösung wird im weiteren Verlaufe immer als Kochsalzlösung 2:1 bezeichnet) ist es ebenfalls praktisch unlöslich.

Die Identifizierung und quantitative Bestimmung des Silbersalzes kann auf verschiedenste Weise erfolgen. Es kann in das Sulfochlorid, in einen Ester, in das Anilinsalz oder in das β-Chloranthrachinon übergeführt werden, doch haftet diesen Methoden der Fehler ziemlicher Ungenauigkeit an. Auf Grund zahlreicher Versuche hat sich folgende Methode als die einfachste, schnellste und genaueste erwiesen. Man wäscht das erhaltene Silbersalz mit Kochsalzlösung 2:1 säurefrei, trocknet bei 180° C durch mehrere Stunden bis zur Gewichtskonstanz, wobei das Krystallwasser restlos abgespalten wird, und titriert nun den Kochsalzgehalt des getrockneten Salzes mit Silbernitrat. Um sich zu vergewissern, daß reines Silbersalz vorliegt, verwandelt man eine Durchschnittsprobe durch Behandeln mit Salzsäure und Chlorat in β-Chloranthrachinon und ersieht aus dem Schmelzpunkt desselben sofort die Reinheit des erhaltenen Silbersalzes. Auch auf kolorimetrischem Wege läßt sich die β-Monosulfosäure, wie alle anderen Anthrachinonsulfo-

säuren, quantitativ bestimmen. Diese Methode wurde aber nicht weiter bearbeitet.

Eine in der Literatur[1]) empfohlene Analysenmethode besteht im Ausfällen der Arylaminsalze der Anthrachinonsulfosäuren. Beim Nacharbeiten dieser Methode ergab sich, daß sie nur bei Verwendung ziemlich reiner Salze brauchbare Werte gibt. Bei der Analyse technischer Salze und von Sulfierungslaugen, bei denen ein Gemisch verschiedener Säuren vorliegt, erhält man ungenaue Werte, die bei den Monosulfosäuren zu hoch sind.

Bei der Bestimmung des Gehaltes an freier Schwefelsäure in Sulfierungslaugen bzw. an Sulfaten in Salzen durch Fällen mit Chlorbarium wird stets ein zu niedriger Sulfatgehalt gefunden. Durch die anwesenden Sulfosäuren wird Bariumsulfat in Lösung gehalten. Man muß in diesem Falle vor der Bestimmung des Sulfations die Sulfosäuren als Arylaminsalze in der Hauptsache entfernen.

Die α-Anthrachinonmonosulfosäure. Diese wird am besten als Kaliumsalz zur Abscheidung gebracht. Für sie gilt dasselbe wie für die β-Monosulfosäure Gesagte. Nur wäscht man das anfallende α-Salz an Stelle von Kochsalzlösung mit Chlorkalilösung 2:1.

Gemische von α- und β-Monosulfosäure. Für eine Trennung der beiden Monosulfosäuren ist es wesentlich, in welchem Verhältnis die beiden Sulfosäuren vorliegen. Bei ungefähr gleichen Teilen ist eine quantitative Trennung außerordentlich schwierig. In normalen Sulfierungsgemischen sind aber stets nur 2—3% des anderen Isomeren vorhanden. In diesem Falle macht die Abtrennung des als Verunreinigung zu betrachtenden Isomeren keine zu großen Schwierigkeiten. Bei der α-Sulfierung werden die Kaliumsalze gefällt. Man filtriert bei 60° C, wobei die Hauptmenge der α-Sulfosäure abgeschieden ist. Bei Zimmertemperatur fällt dann der Rest der α-Sulfosäure, die β-Säure und etwas 1,5-Disulfosäure als Kalisalze aus. Dieses Gemisch wird filtriert, die Salze mit Chlorkaliumlösung 2:1 gewaschen, wobei nur das 1,5-Disulfonat in Lösung geht, während das α- und β-Kalisalz ungelöst

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 42, 27 (1925).

bleiben. Dieses Salzgemisch wird nun mittels Salzsäurechlorat in Chloranthrachinon übergeführt und aus dem Schmelzpunkt an Hand der Schmelzpunktskurve von α- und β-Monochloranthrachinon der Gehalt an α- bzw. β-Anthrachinonmonosulfosäure bestimmt.

Etwas schwieriger ist der Nachweis von geringen Mengen α-Sulfosäure in β-Anthrachinonmonosulfosäure. Das abgeschiedene Silbersalz selbst ist rein. Im Filtrat befindet sich neben wenig β- noch etwas α-Monosulfosäure. Diese isoliert man nach Dünschmann.[1]) Die Bestimmung ist nicht einfach und gibt unsichere quantitative Werte, genügt aber. Infolge der Löslichkeit des Natronsalzes der α-Monosulfosäure in der Sulfierungslauge kommt es nicht, wie bei der α-Sulfierung das β-Salz, mit der Monosulfosäure heraus und macht daher bei der genauen Analyse einige Schwierigkeiten. Wenn man die Lauge vom abgeschiedenen Silbersalz, die außer den Disulfosäuren auch die α-Monosulfosäure enthält, kalkt und den Kalk mit kochendem Wasser gut auszieht, so geht nach dem Umkochen mit Soda auch das α-Salz in Lösung. Behandelt man diese Lösung oder das aus ihr durch Eindampfen erhaltene Salzgemisch mit 85prozent. Schwefelsäure und etwas Quecksilber bei 180°, so spaltet das α-Salz unter Regenerierung von Anthrachinon die Sulfogruppe ab und man kann aus dem erhaltenen Anthrachinon auf die Menge der ursprünglich vorhandenen α-Monosulfosäure zurückschließen.

2,6- und 2,7-Disulfosäuren. Diese Säuren entstehen in angenähert gleichen Mengen als Nebenprodukte bei der Monosulfierung, als Hauptprodukte bei der Disulfierung. Infolge der Löslichkeitsverschiedenheiten ist eine genügend genaue Trennung der 2,6- von der 2,7-Säure möglich. Aus saurer gesättigter Kochsalzlösung kommen die beiden Säuren praktisch quantitativ heraus. Beim Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung gehen nur ganz geringe Mengen 2,7-Salz in Lösung. Das so isolierte Salzgemisch kann durch Umlösen aus Wasser und partielle Krystallisation fast quantitativ getrennt werden. Die Analyse erfolgt ebenfalls am besten so, daß mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen wird und nach dem

[1]) Ber. 37, 331 (1904).

Trocknen durch eine Titration mit Silbernitrat der Kochsalzgehalt bestimmt wird. Die Reinheit wird durch Überführung in die entsprechenden Dichloranthrachinone überprüft.

1,6- und 1,7-Disulfosäure. Diese beiden Säuren entstehen als Nebenprodukte bei der α- und β-Monosulfierung und bei den Disulfierungen. Da sie nur in kleinen Mengen entstehen und ihre Löslichkeiten ziemlich groß sind, machte ihr Nachweis einige Schwierigkeiten. Eine Trennung der Säuren gelang nicht. Immerhin konnte ich eine Methode ausarbeiten, die ihre Bestimmung wenigstens angenähert quantitativ gestattet. Beim Filtrieren und Waschen der 2,6- und 2,7-Disulfonate mit Kochsalzlösung 2 : 1, was in diesem Falle am besten durch Anrühren geschieht, gehen die Natronsalze der 1,6- und 1,7-Disulfosäuren und ebenso die Oxysulfosäuren praktisch quantitativ in Lösung. Diese Lösung wird geteilt. In einem aliquoten Teil verwandelt man die Sulfosäuren durch Behandeln mit Chlorat und Salzsäure in die entsprechenden Chloranthrachinone. Man erhält so ein Gemisch von 2,7-, 1,6- und 1,7-Dichloranthrachinonen sowie Chloroxyanthrachinonen. Die letzteren lassen sich dem Gemisch durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge entziehen. Das verbleibende Gemisch sind Dichloranthrachinone. Der zweite Teil obiger Lösung wird mit Kalk von der Schwefelsäure befreit und nach dem Umkochen der Calciumsalze zu Natronsalzen zur Trockne gedampft. Das erhaltene Salzgemisch wird mit wasserhaltiger Schwefelsäure und etwas Quecksilber behandelt (vgl. nächste Veröffentlichung), mit Wasser verdünnt und wie eine Monosulfierung aufgearbeitet. Man erhält aus den 1,6- und 1,7-Sulfosäuren durch Abspaltung der α-Sulfogruppen Silbersalz, das gewogen und identifiziert auf die Disulfosäuren zurückgerechnet wird.

Oxysulfosäuren. Diese habe ich wie oben beschrieben in Chloroxyanthrachinone umgewandelt. Das erhaltene Gemisch dieser ist sehr schwer zu trennen, zumal nur geringe Mengen anfallen. Ich habe durch Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln Fraktionen abgetrennt, aus welchen jedoch die Isolierung eines einzigen Chloroxyanthrachinons, des 1,4-Chloroxyanthrachinons, gelang. Es sind aber wenigstens noch zwei andere Isomere vorhanden. Die erhaltenen Chloroxy-

anthrachinone sind der Einfachheit halber bei der Berechnung als Monochloroxyanthrachinone angenommen worden.

1,5- und 1,8-Disulfosäure. Diese entstehen als Nebenprodukte bei der α-Monosulfierung und als Hauptprodukte bei der α-Disulfierung. Bei der α-Monosulfierung bleiben sie in der Mutterlauge vom α-Salz. Diese Lauge wird nun wie oben geteilt und in einem Teile Dichloranthrachinone hergestellt und im anderen Teile durch Abspaltung der α-Sulfogruppen die α- und α-β-Sulfosäuren bestimmt. Bei der Disulfierung erhält man durch entsprechendes Verdünnen und Aussalzen das 1,5-Salz quantitativ, vom 1,8-Salz, die Hauptmenge in reiner Form. Die Mutterlaugen werden wie bei der α-Monosulfierung aufgearbeitet.

Diese einfach scheinende Aufarbeitung, Identifizierung und quantitative Bestimmung aller bei der Anthrachinonsulfierung unter den verschiedensten Bedingungen entstehenden Sulfosäuren habe ich erst im Laufe langwieriger Untersuchungen und Beobachtungen festgelegt und dürfte die beste Methode darstellen. Bei allen diesen Bestimmungen liegen stark schwefelsaure Lösungen vor, in denen außer den verschiedenen Sulfosäuren im Laufe des Arbeitsganges noch Natriumsulfat, saure und neutrale Natronsalze, Kalksalze, freie Soda usw., vorliegen und die das Bild des Arbeitsganges verwirren.

Im folgenden die Versuche, die zur Festlegung des vorstehend beschriebenen Arbeitsganges dienten, wie er bei Versuchen zur Sulfierung des Anthrachinons angewendet wurde.

β-Monosulfosäure

Löslichkeit des Natronsalzes in 100 ccm bei 20° C

Wasser	0,84 g
Gesättigte Kochsalzlösung	unlöslich
Kochsalzlösung 2 : 1	0,0036 g
Mutterlauge vom Silbersalz	0,13—0,14 g
Mutterlauge vom Silbersalz (unter Zusatz von 1% β-Methylanthrachinon	3,25—4 g
Gesättigte Chlorkalilösung	unlöslich
Chlorkalilösung 2 : 1	0,0035 g

Ein mehrfach umkrystallisiertes Silbersalz wurde analysiert. Einwage: 1,04 g; $BaSO_4$ ber. = 1,1671 g, gef. 1,1668 g.

Dieses 100prozent. Silbersalz wurde mit 10% Kochsalz und etwas Wasser verrieben, bei 180° C bis zur Gewichts-

konstanz getrocknet, das Kochsalz durch Titration mittels Silbernitrat bestimmt. Einwage: 2,0 g Silbersalz gebrauchen 34,07, 34,24 und 34,14 ccm n/10-$AgNO_3$ entsprechend 9,96, 10,01 und 9,98% NaCl. Die Analysen sind also genügend genau.

α-Sulfosäure

Löslichkeit des Kalisalzes in 100 ccm

Wasser	1,084 g
Gesättigte Chlorkalilösung	unlöslich
Chlorkalilösung 2 : 1	0,006 g
Mutterlaugen vom α-Salz	0,26 g

Löslichkeit eines Gemisches von α- und β-Kalisalz bei 20° C in 100 ccm

Wasser	1,080 g α- und 0,84 g β-
Chlorkalilösung 2 : 1	0,0059 g α- und 0,0036 g β-
Gesättigte Chlorkalilösung	unlöslich

Mischschmelzpunktskurve von α- und β-Monochloranthrachinon. Es wurden die Werte, die bereits Coppens bestimmt hat, durchgeprüft und für richtig befunden (vgl. Fig. 1).

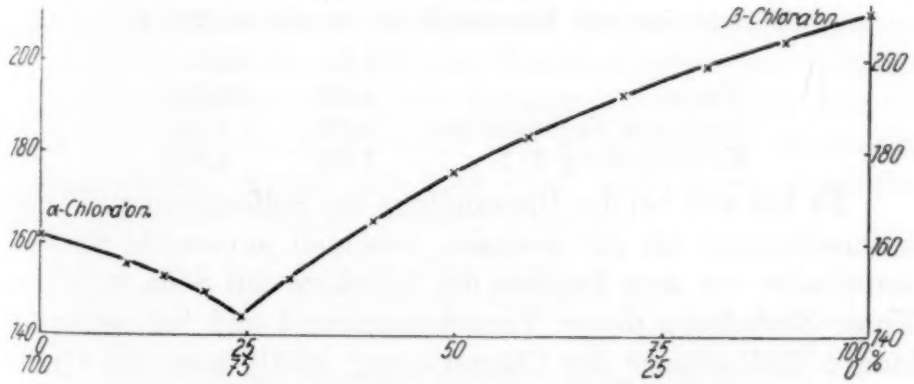


Fig. 1. Mischschmelzpunktskurve

2,6- und 2,7-Disulfosäure

Löslichkeiten der Natronsalze in 100 ccm bei 20° C

	2,6	2,7
Wasser	3,9 g	30,51 g
Gesättigte Kochsalzlösung	0,24 g	1,87 g
Kochsalzlösung 2 : 1	3,10 g	28,97 g
Gesättigte Kochsalzlösung + 20% H_2SO_4	0,29 g	1,52 g

Die Mischschmelzpunktskurve von 1,5- und 1,8-Dichloranthrachinon vgl. Fig. 2.

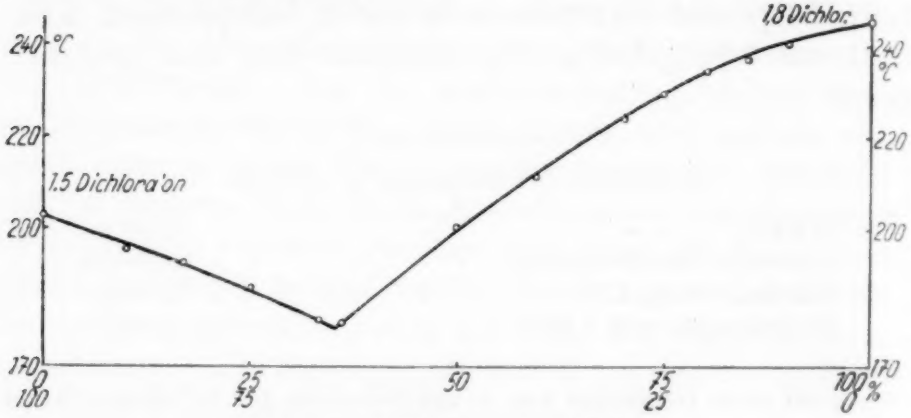


Fig. 2. Mischschmelzpunktskurve

1,5- und 1,8-Disulfosäure

Löslichkeiten der Kalisalze in 100 ccm bei 20° C

	1,5	1,8
Wasser	0,695	0,178
Gesättigte Chlorkalilösung .	0,096	0,066
Chlorkalilösung 2 : 1 . . .	0,455	0,102

1,6- und 1,7-Disulfonate

Löslichkeiten der Natronsalze in 100 ccm bei 20° C

	1,6	1,7
Wasser	4,002	10,102
Gesättigte Kochsalzlösung .	0,228	1,656
Kochsalzlösung 2 : 1 . . .	2,332	6,943

Es hat sich bei der Umwandlung der Sulfosäuren zu Chloranthrachinonen als gut erwiesen, eventuell anwesende Schwermetallsalze vor dem Zugeben der Salzsäure mit Soda zu fällen. Unter Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregel und bei genügend langer Einlaufdauer der Chloratlösung erhält man die Chloranthrachinone in nachstehenden Ausbeuten:

		Schmp.
α-Chloranthrachinon . . .	97—98 % d. Th.	161,5° C
β- „ . .	96—97 „ „	210 „
Dichloranthrachinon 1,5 . .	97—98 „ „	251,5 „
„ 1,8 . .	97—98 „ „	203 „
„ 1,6 . .	97—98 „ „	204,5 „
„ 1,7 . .	97—98 „ „	215 „
„ 2,6 . .	96—97 „ „	291,5 „
„ 2,7 . .	95—97 „ „	210 „

Die Angabe in der Arbeit von Fierz-David[1]), daß die Umwandlung der 2,6- und 2,7-Disulfosäuren in die entsprechenden Chloranthrachinone nach Ullmann ausnahmsweise nicht gelingt, ist also nicht zutreffend.

Das für alle Sulfierungen verwendete Reinanthrachinon stammte aus einer Großoperation. Es wurde ebenso wie alle Rückchinone nach der Analysenmethode von Pirak[2]) analysiert. Diese Methode gibt bei raschem Arbeitsgang zuverlässige Ergebnisse.

Die Ausbeutebestimmung nach vorstehenden Methoden sei an dem Beispiel einer β-Disulfierung beschrieben.

Ansatz: 100 g Anthrachinon 100 prozent.

a) Aus der verdünnten Sulfierung durch Aussalzen gewonnen, mit Kochsalzlösung säurefrei gewaschen und getrocknet.

Gefunden: 88,1 g 2,6-Salz 90 prozent. = 40,0 % d. Th.
99,1 g 2,7-Salz 90 prozent. = 45,0 % „
zusammen 85 % d. Th, es fehlen 15 % d. Th.

Die Mutterlauge und die Waschlaugen werden auf 1000 ccm gestellt und in zwei Teile von je 500 ccm geteilt.

b) 500 ccm Mutterlauge von a) werden mit Soda neutralisiert, mit Wasser auf 2 Liter aufgefüllt, 200 ccm konz. Salzsäure zugesetzt und in die kochende Lösung eine Lösung von 80 g Natriumchlorat in 500 ccm Wasser langsam zutropfen gelassen und weitere 2 Stunden gekocht. Man filtriert kochend heiß ab. Aus der Mutterlauge darf beim Erkalten nichts auskrystallisieren, andernfalls muß man noch einmal unter Zusatz von etwas Chlorat kochen. Erhalten:

8,50 g × 2 = 17,00 g Chloranthrachinone
1,86 g × 2 = 3,72 g Chloroxyanthrachinone = 3 %
6,64 g × 2 = 13,28 g Dichloranthrachinone = 10 % (2,7-, 1,6-, 1,7-)

Summe a) und b) = 85 + 10 + 3 = 98 %. Verlust 2 %.

c) Die zweiten 500 ccm Filtrat werden gekalkt, gesodet und zur Trockne verdampft. Das Salzgemisch mit 100 ccm 85 prozent. H_2SO_4 und etwas Hg 8 Stunden bei 190—195° C gehalten. Mit Wasser auf 20° Bé bei 20° C gestellt, mit 20 g NaCl versetzt, nach 36 Stunden abgesaugt. Die Ausbeute ist etwa 80 % d. Th.

[1]) Helv. **10**, 216 (1927). [2]) Z. ang. 1928, S. 231.

4,77 g / 80 = 5,96 g Silbersalz = 7,92 g 1,6- und 1,7-Disulfonat = 8,0 %.

Bilanz:

aus a)	40 % 2,6-Säure	45 % 2,7-Säure
aus b)	10 % Disulfosäuren	3 % Oxysulfosäuren
aus c)	8 % 1,6- und 1,7-Disulfosäure.	

Endergebnis:

2,6-Säure	40 %	
2,7-Säure aus a)	45 „	47 %
2,7-Säure aus b) und c) = 10 − 8 %	2 „	
1,6- und 1,7-Säure aus c)	8 „	
Oxysulfosäuren	3 „	
Verlust	2 „	
	100 %	

II. Mitteilung

Die Abspaltung der Sulfogruppen in α-Anthrachinonsulfosäuren

Im D.R.P. 160104 ist die Abspaltung von Sulfogruppen aus α-Anthrachinonsulfosäuren beschrieben. Da diese Abspaltung bei vorliegender Arbeit zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung verwendet werden sollte, wurde sie einem eingehenden Studium unterzogen.

Die Abspaltung von α-Sulfogruppen aus Anthrachinonsulfosäuren erfolgt durch Behandeln dieser mit wasserhaltiger Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber bei Temperaturen von 180—200° C. β-Sulfogruppen werden unter diesen Bedingungen nicht angegriffen.

Die α-Sulfierung des Anthrachinons erfolgt ebenfalls in Gegenwart von Quecksilber, allerdings mit rauchender Schwefelsäure. Roux und Martinet[1]) wollen festgestellt haben, daß sich α-Sulfosäure in Schwefelsäure bei höherer Temperatur in β-Sulfosäure umlagert, und erklären dies so, daß bei Gegenwart von Quecksilber die Bildung von α-Sulfosäure stark beschleunigt wird, während die Umlagerung in β-Sulfosäure bei der verhältnismäßig niedrigen Sulfierungstemperatur von 140° C kaum auftritt.

[1]) Compt. rend. 172, 385 (1921).

Dieser Annahme sind zahlreiche Autoren entgegengetreten, die allerdings kein sehr umfangreiches experimentelles Material veröffentlichen. Es wurden daher die Angaben von Roux und Martinet einer Prüfung unterzogen.

Hierbei habe ich einwandfrei folgende Tatsachen festgestellt.

Bei der Behandlung von Anthrachinon-α-Sulfosäuren mit wasserhaltiger Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber bei Temperaturen von 170—200° C werden die Sulfogruppen abgespalten. Unterhalb 170° C erfolgt diese Abspaltung nur spurenweise.

Eine Umlagerung von α-Sulfosäure in β-Sulfosäure erfolgt nicht.

Bei Temperaturen über 210° C sulfiert sich das bei der Abspaltung entstehende Anthrachinon von neuem und es bildet sich β-Sulfosäure. Höchstwahrscheinlich ist dieser Umstand die Ursache, daß Roux und Martinet eine Umlagerung festgestellt haben, da jede α-Sulfosäure organisch gebundenes Quecksilber enthält.

Es war nun von Interesse, die Sulfierung des Anthrachinons in Gegenwart von Hg bei Temperaturen von mindestens 210° C vorzunehmen. Hierbei ergab sich die Feststellung, daß die Sulfierung in α- und β-Stellung verlaufen kann, je nach der Konzentration der zur Sulfierung verwendeten Schwefelsäure. Bei der normalen Sulfierung mit Oleum tritt α-Sulfierung ein, wenn auch die Ausbeute infolge der Oxydation bei der hohen Temperatur schlecht ist. Die Menge gefundener β-Säure ist normal. Sulfiert man Anthrachinon mit wasserhaltiger Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber bei Temperaturen über 210° C, so entsteht in der Hauptsache β-Sulfosäure. Verdünnt man die bei höherer Temperatur mittels Oleum erhaltene Sulfierungsmasse auf 85—90prozent. Schwefelsäure, so erhält man ebenfalls eine scheinbare Umlagerung, wie bei Verwendung einer abgeschiedenen α-Sulfosäure.

Es scheint demnach, daß die Anthrachinonquecksilberverbindung, die als Zwischenstufe der α-Sulfierung auftritt, bei höherer Temperatur und im wasserfreien Oleum beständig ist, sich aber bei Gegenwart von Wasser nicht bildet und so die β-Sulfierung gestattet.

Unterhalb 200° C ist die Bildung von β-Monosulfosäure aus Anthrachinon nicht beobachtet worden, so daß es möglich war, auf Grund der nachfolgend beschriebenen Versuche eine Bestimmungsmethode für α-Anthrachinonsulfosäure auszuarbeiten.

Die Abspaltung von β-Sulfogruppen gelingt auf diesem Wege nicht. Aus α-β-Disulfosäuren werden lediglich die α-Sulfogruppen abgespalten und man erhält aus ihnen β-Monosulfosäure. Da auf diesem Wege der Nachweis und womöglich die quantitative Erfassung von α-β-Disulfosäuren in den Restlaugen der Anthrachinonsulfierung versucht werden sollte, wurden die folgenden Versuche gemacht. Je 20 g der folgenden sulfosauren Natrium- bzw. Kaliumsalze wurden mit 10 Teilen 85 prozent. Schwefelsäure während 8 Stunden unter Zugabe von 0,1 g metallischem Quecksilber auf 190—195° C gehalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde von eventuell gebildetem Anthrachinon abfiltriert, dieses gewaschen, gewogen und identifiziert. Das Filtrat wurde auf 20° Bé bei 20° C gestellt und wie bei der Silbersalzherstellung mit Soda das Silbersalz ausgefällt. Da eine Beeinflussung der Abspaltung möglich war, wurden auch den Restlaugen ähnlich zusammengesetzte Salzgemische dieser Behandlung unterzogen, wobei sich kein Unterschied gegen reine Salze ergab.

Nr.	Salz der Sulfos	Anthrachinon g = %	Silbersalz g = %
1	α	10,4 = 81,7	0,0
2	α	10,1 = 78,9	0,0
3	β	0,0	0,0
4	β	0,0	0,0
5	1,5	7,4 = 78,6	0,0
6	1,5	7,5 = 79,4	0,0
7	1,8	7,6 = 80,4	0,0
8	1,8	7,74 = 82,1	0,0
9	1,6	0,0	11,5 = 76,2
10	1,6	0,0	12,0 = 79,3
11	1,7	0,0	11,8 = 77,8
12	1,7	0,0	12,1 = 80,2
13	2,6	0,0	0,0
14	2,6	0,0	0,0
15	2,7	0,0	0,0
16	2,7	0,0	0,0

Fortsetzung der Tabelle

Nr.	Salz der Sulfos	Anthrachinon g = %	Silbersalz g = %
16	20%–1–+20%–1,5–+5%–2,6–+10% Soda	3,82 = 80,8	0,0
17	desgl.	3,74 = 79,1	0,0
18	30%–1,6–+50%–2,6 = 2,7 + 20% Sulfat	0,0	3,58 = 78,9
19	desgl.	0,0	3,60 = 79,4
20	20% – 1–+30% – 1,7–+40% 2,6+2,7–+10% Soda	2,67 = 81,0	3,53 = 77,7
21	desgl.	2,10 = 79,4	3,64 = 80,1

Versuche: Schwefelsäure von 85%; 0,1% Hg

Nr.	Temp. in °C	α-sulfosaures K in g	Dauer in Stdn.	Anthrachinon g = %	β-sulfosaures K g = %
23	160	10	24	0	0
24	170	10	12	4,80 = 75,3	0
25	180	10	8	5,09 = 79,9	0
26	190	10	8	5,18 = 81,2	0
27	200	10	8	5,02 = 78,6	0
28	210	10	8	4,10 = 64,3	5,34 = 16,4
29	220	10	8	4,15 = 65,1	6,15 = 18,9

Sulfierungsversuche

$T = 210°$ C; Ansatz: 100 g Anthrachinon, 1% Quecksilber

Nr.	Schwefelsäure	Rückchinon in g	Umsatz in %	α-Sulfosäure in %	β-Sulfosäure in %	Dauer in Stdn.
30	H_2SO_4 90%ig	61,4	38,6	11,3	39,6	12
31	desgl.	66,8	33,2	4,9	44,2	12
32	Oleum 25%ig	14,7	85,3	43,5	3,1	4
33	desgl.	16,4	83,6	41,7	2,8	4
34	desgl.	83,1	16,9	—	53,8	14
35	desgl.	78,4	21,6	—	60,4	16

Bei Versuch 34 und 35 wurde nach beendeter Sulfierung mit Wasser auf eine Schwefelsäure von 85% gestellt und 10 bzw. 12 Stunden weitergerührt.

III. Mitteilung

Die β-Anthrachinonsulfosäuren

Die Anthrachinonsulfosäuren werden nach drei verschiedenen Herstellungsverfahren gewonnen:

1. Durch Oxydation von Anthracensulfosäuren,
2. durch Ersatz anderer Gruppen durch die Sulfogruppe,
3. durch Sulfierung von Anthrachinon.

Von diesen drei Methoden hat nur die dritte technisches Interesse. Von den möglichen zehn isomeren Disulfosäuren des Anthrachinons sind sechs bekannt und zwar alle sechs möglichen, deren Sulfogruppen auf zwei Benzolkerne verteilt sind. Von den mononuclearen Disulfosäuren ist bisher keine einzige beschrieben. Technische Bedeutung haben die folgenden Anthrachinonsulfosäuren:

α-Anthrachinonmonosulfosäure,
β-Anthrachinonmonosulfosäure,
1,5-Anthrachinondisulfosäure,
1,8-Anthrachinondisulfosäure,
2,6-Anthrachinondisulfosäure,
2,7-Anthrachinondisulfosäure.

Die 1,6- und die 1,7-Disulfosäuren haben kein technisches Interesse. Sie sind genügend von Krebser[1]) beschrieben und entstehen nur als Nebenprodukte bei der direkten Sulfierung. Ihre Bearbeitung wurde daher unterlassen, soweit sie nicht als Nebenprodukte auftreten und deshalb genannt werden mußten.

Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziele, die Sulfosäuren des Anthrachinons unter Berücksichtigung auch technischer Verhältnisse zu studieren. Von allen Sulfierungsmethoden wurde daher nur die direkte Sulfierung des Anthrachinons zum Gegenstande dieser Arbeit gemacht. Die Behandlung substituierter Anthrachinonsulfosäuren wurde nicht mit einbezogen.

Bei der Sulfierung des Anthrachinons entstehen neben der β-Monosulfosäure von den drei möglichen Isomeren, die

---

[1]) Krebser, Diss. E. T. H. Zürich 1925.

nur in β-Stellung substituiert sind, nur zwei und zwar die 2,6- und die 2,7-Säure. Die homonucleare 2,3-Anthrachinondisulfosäure ist nicht bekannt.

A. Die Anthrachinon-β-monosulfosäure

Die Sulfierung des Anthrachinons mittels Oleum führt in der ersten Stufe zur Anthrachinon-β-monosulfosäure. Gleichzeitig entstehen stets etwas Anthrachinon-α-monosulfosäure; 2,6- und 2,7-Anthrachinondisulfosäuren; wenig 1,6- und 1,7-Anthrachinondisulfosäuren, sowie durch Oxydationswirkung des SO_3-Oxyanthrachinonsulfosäuren.

Über die genauen Verhältnisse der Sulfierung ist bisher im Schrifttum nichts veröffentlicht. Eine größere Arbeit ist von Fierz-David[1]) erschienen, deren Angaben nicht ganz bestätigt werden können. Er selbst hat später[2]) die Ausbeuteangaben teilweise richtiggestellt. Aus früherer Zeit sind nur kurze Notizen[3]) und in einem D.R.P. von Thümmler[4]) die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Vanadinsulfat bekannt.

Graebe und Liebermann[5]) sulfierten Anthrachinon mit Schwefelsäure bei 250—260° C. Diese Art der Sulfierung ist in der Technik durch die Sulfierung mittels Oleum bei tieferer Temperatur ersetzt worden, da sich bei der Sulfierung bei 250° C zuviel Oxysulfosäuren bilden. Allgemeine Angaben über die β-Sulfierung macht noch Iljinski[6]), ohne auf Details einzugehen. Nirgends aber sind Angaben über den genauen Sulfierungsgang gemacht worden. Eine spätere Veröffentlichung stammt noch von Crossley[7]), der aber nichts Neues sagt. Dasselbe gilt von einem Vortrag R. E. Schmidts.[8])

Aus den Figg. 3—7 ist der Einfluß der verschiedenen

---

[1]) Helv. **10**, 216 (1927).
[2]) Helv. **11**, 197 (1928).
[3]) Ann. Chem. **160**, 130 (1871).
[4]) D.R.P. 214156; Frdl. IX, 670.
[5]) Ann. Chem. **160**, 130 (1871).
[6]) Houben, „Das Anthracen und die Anthrachinone, S. 294.
[7]) Journ. Am. Chem. Soc. **37**, 2178 (1926).
[8]) Z. ang. 1928, S. 41, 80.

Reaktionsbedingungen auf die Entstehung von Mono- und Disulfosäuren zu ersehen. Es ergeben sich aus diesen Schaubildern folgende Tatsachen:

1. Die Sulfierung von Anthrachinon mit für die Disulfierung unzureichende Mengen SO_3 ergibt stets unangegriffenes, sogenanntes Rückchinon, das in einer für die neuerliche Sulfierung brauchbaren Form ausfällt.

2. Bei der Monosulfierung entstehen unter allen Umständen auch Disulfosäuren. Die Bildung der Disulfosäuren schreitet angenähert parallel mit der Monosulfierung vorwärts.

3. Die Sulfierung hört bei einer SO_3-Konzentration von ungefähr 2—3% auf und weiteres Erhitzen — nicht zu hohe Temperaturen vorausgesetzt — verschiebt das Verhältnis von Mono- zur Disulfierung nicht mehr, d. h. bei Gegenwart von unsulfiertem Anthrachinon ist das Verhältnis der Sulfierungsgeschwindigkeiten von Mono- und Disulfierung konstant, so daß immer mehr Monosulfosäure als Disulfosäure entsteht.

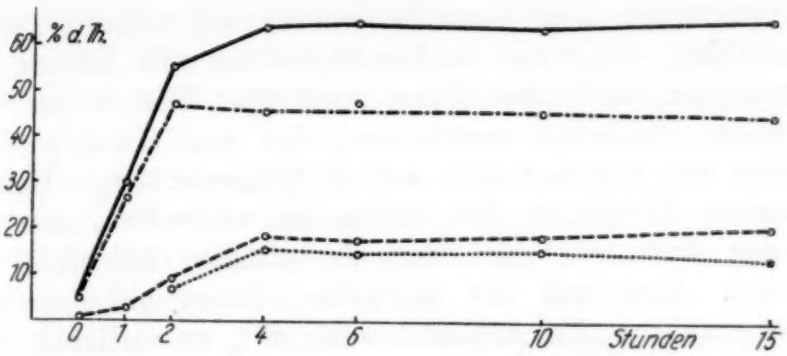
4. Die Bildungsgeschwindigkeiten der 2,6- und 2,7-Disulfosäure sind praktisch gleich, da man bei allen Versuchen ungefähr gleiche Mengen findet.

5. Die Sulfierung geht verhältnismäßig rasch vor sich und von Anfang an sind neben der Monosulfosäure auch Disulfosäuren vorhanden. Bei der Behandlung von β-Monosulfosäure mit 2prozent. Oleum entsteht nicht einmal 1% Disulfosäure.

6. Falls man eine möglichst zugunsten der Monosulfierung verschobene Sulfierung wünscht, geht dies immer auf Kosten des Gesamtumsatzes, ein Umstand, der bei der technischen Sulfierung eine große Rolle spielt.

7. An α-Monosulfosäure wurden niemals mehr als 2—3% erhalten.

8. Die Disulfosäuren bestehen zu 70—80% aus ungefähr gleichen Teilen 2,6- und 2,7-Disulfosäure, deren Trennung für die Technik schwierig und kaum lohnend ist. Der Rest sind etwa 5% 1,6-Disulfosäure, weiter 1,7-Disulfosäure und Oxysulfosäuren.



——— Umsatz
- - - - Restsäuren
-·-·-· β-Monosulfosäuren
· · · · · 2,6- + 2,7-Disulfosäuren

Fig. 3

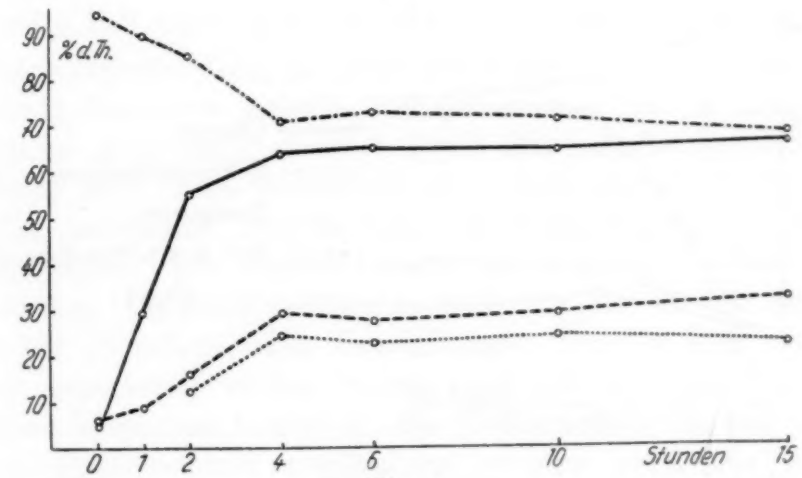


Fig. 4

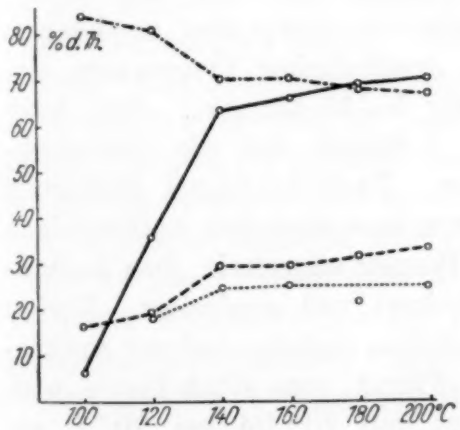


Fig. 5

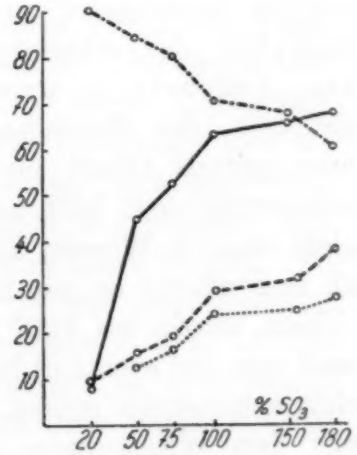


Fig. 6

——— Umsatz
- - - - Rest- + Disulfosäuren
-·-·-· Silbersalz
· · · · · 2,6- + 2,7-Disulfosäuren

Versuche. Die Versuche wurden auf folgende Weise durchgeführt. In einem 2-Liter-Glaskolben mit Rührer und Thermometer wurde das Oleum vorgelegt. Der Kolben war mit einem Bleideckel verschlossen, der eine Glastulpe zum Einfüllen des Anthrachinons und ein Steigrohr trug. Um ein zu starkes Abrauchen des Oleums zu verhindern, war das Steigrohr durch ein mit Glaswolle gefülltes Röhrchen verschlossen. Man muß das analysierte Oleum gleich in den Kolben einwägen, um möglichst wenig SO_3 zu verlieren. Die Einfülltulpe wird während des Versuches geschlossen. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln erhält man ziemlich

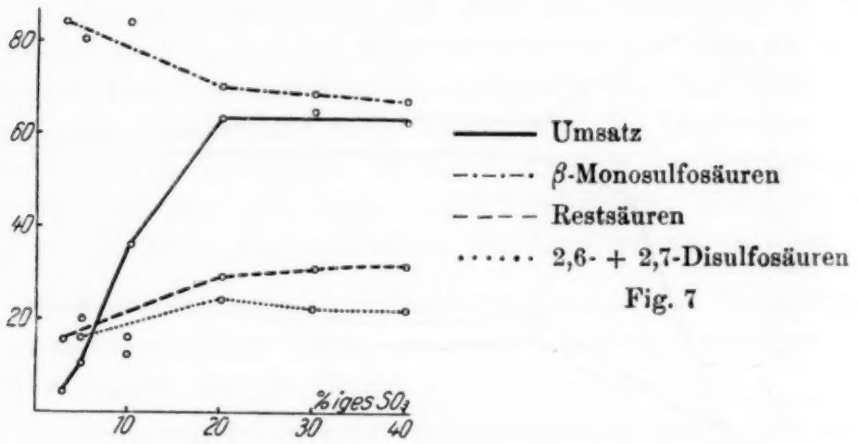


Fig. 7

gut übereinstimmende Werte. Alle wesentlichen Versuche wurden mindestens zweimal durchgeführt, um die Gleichmäßigkeit der erhaltenen Ergebnisse überprüfen zu können. Das Anthrachinon wurde bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen, das Eintragen dauerte 5—10 Minuten. Nun heizt man mittels Ölbad innerhalb 1 Stunde auf die Reaktionstemperatur und hält bei dieser. Nach beendeter Sulfierung gießt man in Wasser, filtriert vom unveränderten Anthrachinon ab und wäscht es mit heißem Wasser säurefrei. Das Anthrachinon wurde bei 120° C getrocknet und analysiert. Vorher muß man auf eventuell im Rückchinon zurückgehaltene Anthrachinonsulfosäure prüfen. Das Filtrat vom Rückchinon wird mit dem Waschwasser vereinigt, auf 20° Bé bei 20° C gestellt und mit Kochsalz das Silbersalz abgeschieden. Nach 24stündigem Stehen saugt man das Silbersalz ab und wäscht

mit Kochsalzlösung 2 : 1 säurefrei. Hierbei bleibt das Silbersalz ungelöst, während die Disulfonate in Lösung gehen. Das Silbersalz wird bei 180° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann der Gehalt bestimmt, indem man das vorhandene Kochsalz mit Silbernitrat titriert. Mutterlauge und Waschwasser vom Silbersalz werden mit 220 g festem Kochsalz pro Liter Flüssigkeit ausgesalzen und nach 24stündigem Stehen abgesaugt. Hierbei fällt alles 2,6- und der größte Teil des 2,7-Disulfonates aus. Im Filtrat bleiben neben wenig 2,7-Disulfonat die α-β-Disulfosäuren und die Oxysulfosäuren. Die abgeschiedenen 2,6- und 2,7-Disulfonate werden getrennt, indem man sie in ungefähr $1^1/_2$ Teilen Wasser unter Kochen löst, auf 1 Teil eindampft und 24 Stunden krystallisieren läßt.

Das ausgeschiedene, fast reine 2,6-Disulfonat wird abgesaugt, mit wenig Eiswasser gedeckt und getrocknet. Das in Lösung befindliche 2,7-Disulfonat wird durch Eindampfen gewonnen. Die Salze sind nicht vollständig rein, doch genügt die Reinheit für technische Zwecke bzw. zur Feststellung des Sulfierungsganges. Die Schmelzpunkte der aus den Sulfosäuren hergestellten Chloranthrachinone sind nur um 3—5° unter denen der chemisch reinen Verbindungen. Das bei der β-Sulfierung entstehende α-Salz wurde nach Dünschmann[1]) bei einzelnen Versuchen bestimmt. Die Mutterlaugen von den 2,6- und 2,7-Disulfosäuren wurden bei einigen Versuchen aufgearbeitet, indem nach dem Eindampfen zur Trockne der Salzbrei mit Salzsäure und Natriumchlorat[2]) in die Chloranthrachinone übergeführt wurde. Die aus den Oxysulfosäuren entstehenden Chloroxyanthrachinone wurden durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge entfernt. Die Trennung der erhaltenen Chlorkörper ist sehr mühsam, zumal verhältnismäßig sehr geringe Mengen einer größeren Anzahl von Körpern vorliegen, die sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Es wurden in zwei Fällen etwa 5% des in den Disulfosäuren enthaltenen Anthrachinons als 1,6-Disulfosäure bzw. 1,6-Dichloranthrachinon isoliert. Erst später gelang es, eine genaue Methode für die Bestimmung der Restsäuren auszuarbeiten.

---

[1]) Ber. **37**, 331 (1904).
[2]) D.R.P. 205195, Frdl. IX. 673.

Nr.	Dauer in Stdn.	Rückchinon g = %	Umsatz %	Silbersalz g = % d. U.	2,6-Salz g = %	2,7-Salz g = %	Restsäuren %
1	0	98,8 = 95,0	5,0	7,3 = 94,2	—	—	5,8
2	0	97,5 = 93,8	6,2	9,2 = 94,8	—	—	5,2
3	1	73,4 = 70,5	29,5	40,9 = 89,4	—	—	10,6
4	1	72,5 = 69,7	30,3	41,4 = 88,1	—	—	11,9
5	2	46,7 = 44,9	56,1	72,3 = 85,2	6,8 = 5,9	6,9 = 6,1	2,8
6	2	47,6 = 45,8	54,2	71,1 = 84,6	5,3 = 4,7	5,8 = 5,2	5,5
7	4	37,8 = 36,4	63,6	69,9 = 70,8	15,7 = 11,6	16,5 = 12,6	5,0
8	4	36,5 = 35,1	64,9	71,8 = 71,3	16,2 = 12,1	17,5 = 12,9	3,7
9	6	36,3 = 34,9	65,1	73,7 = 72,8	15,0 = 11,2	14,9 = 11,1	4,9
10	6	36,7 = 35,3	64,7	71,6 = 71,4	14,7 = 11,0	16,5 = 12,4	5,2
11	10	37,3 = 35,9	64,1	70,9 = 71,2	15,5 = 11,7	16,2 = 12,4	4,7
12	10	36,4 = 35,0	65,0	72,5 = 72,0	15,3 = 11,3	16,1 = 12,0	4,7
13	15	35,4 = 34,0	66,0	69,3 = 67,8	14,4 = 10,9	15,0 = 11,4	9,9
14	15	36,2 = 34,8	65,2	69,4 = 68,7	12,8 = 9,5	13,8 = 10,3	11,5
	T = °C						
15	100	195,3 = 94,1	5,9	15,9 = 83,9	—	—	16,1
16	120	133,7 = 64,3	35,7	89,3 = 80,7	14,5 = 9,8	12,6 = 8,6	0,9
17	120	67,6 = 65,0	35,0	43,6 = 80,4	6,0 = 8,3	6,1 = 8,5	2,8
18	140	75,7 = 36,4	63,6	138,9 = 70,4	31,5 = 11,6	33,1 = 12,6	5,0
19	140	37,2 = 35,8	64,2	70,7 = 71,0	13,9 = 10,5	14,4 = 10,9	7,6
20	160	70,8 = 34,1	65,9	143,9 = 70,3	32,4 = 13,4	33,1 = 12,2	4,1
21	160	36,4 = 35,0	65,0	76,7 = 70,9	17,1 = 12,8	13,7 = 10,2	6,1
22	180	64,7 = 31,1	68,9	146,3 = 68,5	30,9 = 10,9	30,0 = 10,5	10,1
23	180	33,5 = 32,2	67,8	68,4 = 69,1	13,7 = 10,4	14,6 = 11,1	9,4
24	200	30,6 = 29,5	70,5	73,3 = 67,0	17,7 = 12,2	18,4 = 12,7	8,1
	% d. Th. SO_3						
25	20	95,5 = 91,9	8,1	11,5 = 90,8	—	—	9,2
26	50	57,1 = 55,0	45,0	58,9 = 84,3	5,6 = 6,1	6,0 = 6,5	3,1
27	75	49,1 = 47,3	52,7	66,2 = 80,4	8,7 = 8,0	9,2 = 8,5	3,1
28	75	50,1 = 48,1	51,9	64,1 = 79,8	7,9 = 7,4	8,5 = 8,0	4,8
29	100	75,7 = 36,4	63,6	138,9 = 70,4	31,5 = 11,6	33,1 = 12,6	5,0
30	100	38,5 = 37,0	63,0	69,3 = 70,9	13,4 = 10,3	14,1 = 10,9	7,9
31	150	35,4 = 34,1	65,9	69,4 = 67,9	16,3 = 12,0	17,7 = 13,1	7,0
32	150	35,2 = 33,8	66,2	68,7 = 67,0	15,5 = 11,4	16,9 = 12,4	9,2
33	180	32,7 = 31,5	68,5	65,6 = 61,7	19,4 = 13,8	20,0 = 14,2	10,3
34	180	31,3 = 30,1	69,9	65,3 = 60,3	19,3 = 13,4	20,1 = 13,9	12,4
	SO_3 % ig						
35	3	99,3 = 92,7	4,3	5,9 = 84,4	—	—	15,6
36	5	93,4 = 89,8	10,2	12,7 = 80,2	1,6 = 7,6	1,7 = 8,2	4,0
37	10	66,7 = 64,2	35,8	46,8 = 84,3	4,6 = 6,2	4,5 = 6,0	3,5
29	20	75,7 = 36,4	63,6	138 9 = 70,4	31,5 = 11,6	33,1 = 12,6	5,0
30	20	38,5 = 37,0	63,0	69,3 = 70,9	13,4 = 10,3	14,1 = 10,9	7,9
38	30	36,6 = 35,2	64,8	70,0 = 68,7	14,7 = 11,0	15,0 = 11,2	9,1
39	30	37,8 = 36,3	63,7	68,2 = 69,1	13,4 = 10,2	14,3 = 10,9	9,8
40	40	38,5 = 37,0	63,0	65,9 = 67,4	14,1 = 10,8	14,6 = 11,3	10,5
41	40	38,3 = 36,8	63,2	66,1 = 67,6	12,5 = 9,6	14,3 = 11,0	11,8

Die Versuche wurden mit 104 bzw. 208 g Aon 100prozent. angesetzt. Im allgemeinen wurde mit 100% d. Th. SO_3 20prozent. bei 140° C mit einer Stunde Aufheizzeit und 4 Stunden Reaktionsdauer gearbeitet.

Vorstehende Versuche sind in den Figg. 3—7 graphisch dargestellt.

Versuch 42. 40 g gut getrocknete und analysierte β-Anthrachinonsulfosäure wurde mit 100 g Oleum 2 prozentig 2 Stunden bei 140° C gerührt, nach dem Erkalten mit Wasser auf 20° Bé gestellt und normal das Silbersalz ausgesalzen.

Ausbeute: 42,6 g Silbersalz 100prozent., entsprechen 99% der Theorie.

Aufarbeitung der Restsäuren

Bei den Versuchen 7, 14, 22, 34 und 40 wurden nach der Abscheidung der 2,6- und 2,7-Disulfosäure die Restsäuren wie folgt analysiert. Die Mutterlauge von den 2,6- und 2,7-Disulfosäuren wird gekalkt, vom abgeschiedenen Gips heiß abgesaugt, im Filtrat die Kalksalze mit Soda zu den Natronsalzen umgekocht und nach dem Filtrieren vom abgeschiedenen Calciumcarbonat zur Trockne eingedampft. Der erhaltene Salzbrei, der außer den Natronsalzen der Sulfosäuren noch Natriumsulfat (von der Löslichkeit des Gipses herrührend) und Soda enthält, wird mit 50 Teilen Wasser und 5 Teilen konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt und innerhalb 3—4 Stunden eine Lösung von 80 g Natriumchlorat in 500 ccm Wasser zugetropft. Nachdem man ungefähr 2 Stunden weitergekocht hat, wird heiß abgesaugt. Beim Abkühlen soll sich aus dem Filtrat nichts abscheiden, da sonst noch nicht fertigchlorierte Chlorsulfosäure vorhanden ist. Bei sorgfältigem Arbeiten ist im Filtrat nichts gelöst, was mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Küpe gibt. Die erhaltenen Chlorverbindungen werden mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, bis die alkalischen Auszüge nicht mehr gefärbt sind. Aus diesen alkalischen Auszügen erhält man durch Ansäuern ein Gemisch von Chloroxyanthrachinonen, das zu trennen bei den geringen Mengen, die erhalten wurden, nicht gelang. Es wurde lediglich einmal ein Körper vom Schm. 194° C erhalten. Diese Substanz wurde durch Mischschmelzpunkt und Chlorbestimmung als 1,4-Chlor-

oxyanthrachinon identifiziert. Die in Alkali unlöslichen Rückstände sind die Dichloranthrachinone, die aus den verschiedensten Lösungsmitteln, am besten Eisessig, umkrystallisiert werden können, wobei man durch mehrmalige fraktionierte Krystallisation schließlich ein ziemlich reines 1,6-Dichloranthrachinon in einer Ausbeute von etwa 5 % (berechnet auf Anthrachinon in den Disulfosäuren) erhält. 1,7-Dichloranthrachinon zu isolieren gelang nicht.

Nr.	Dichloranthrachinone	Hiervon 1,6-Dichloranthrachinon	Chloroxyanthrachinon	Summe %	fehlt %	1,6-Dichloranthrachinon
7	3,31 g = 2,4 %	1,39 g = 1,0 %	1,94 g = 1,5 %	3,9	1,1	Schmp. = 200—200,5° C Mischschmp.: 1,6 = 199—200° C 1,8 = 159—164° C
14	9,8 g = 7,1 %		3,62 g = 2,8 %	9,9	1,6	
22	14,1 g = 5,1 %		8,24 g = 3,2 %	8,3	1,8	
34	10,15 g = 7,3 %		4,64 g = 3,6 %	10,9	1,5	
40	8,56 g = 6,2 %	3,87 g = 2,8 %	3,36 g = 2,6 %	8,8	1,7	Schmp. = 201—202° C Mischschmp.: 1,6 = 202—203° C 1,8 = 170—172° C

Nach den Angaben von Anderau[1]), die später von Fierz[2]) richtiggestellt wurden, entstehen bei einem Umsatz von 75 % des Anthrachinons nur 2 % Disulfosäuren. Ebenso konnte er keine α-β-Disulfosäuren fassen, was begreiflich ist, da er die Disulfonate als Silbersalz betrachtete bzw. die Mutterlaugen vom Silbersalz verwarf und da er bis auf 2 % alles Anthrachinon als Silbersalz errechnete. Daß sich auch α-β-Disulfosäuren bei der β-Monosulfierung bilden, ist als höchstwahrscheinlich anzunehmen, da ja auch α-Sulfosäure in Mengen von 2 bis 3 % gefunden worden war. Der Nachweis wenigstens der 1,6-Disulfosäure ist mir durch Isolierung des daraus ent-

[1]) Anderau, Diss. E. T. H. Zürich 1925.
[2]) Vgl. Anm. 2, S. 199.

stehenden 1,6-Dichloranthrachinons einwandfrei gelungen und hiermit auch die Anwesenheit der 1,7-Disulfosäure sehr wahrscheinlich gemacht.

Erst nach Beendigung dieser Versuche gelang es, die Analyse der Sulfierungslaugen entsprechend zu verbessern (vgl. I. Mitteilung). Es wurden nun zwei Versuche genau wie Versuch 7 durchgeführt und wie folgt aufgearbeitet

Versuch 43: 35,2 % Rückchinon; 140,8 g Silbersalz = 70,1 %; 29,9 % Restsäuren.

Versuch 44: 36,3 % Rückchinon; 140,6 g Silbersalz = 71,2 %; 28,8 % Restsäuren.

Mutterlauge und Waschwässer wurden auf je 2600 ccm gestellt.

a) 1300 ccm hiervon mit 290 g Kochsalz ausgesalzen, mit ges. Kochsalzlösung säurefrei gewaschen, analysiert.

Versuch 43: 35,5 g 82,1 prozent. = 21,8 % 2,6- und 2,7-Disulfonat.
Versuch 44: 31,9 g 84,6 prozent. = 20,6 % 2,6- und 2,7-Disulfonat.

Diese wurden wie vorstehend beschrieben getrennt:

Versuch 43: 13,9 g = 10,4 % 2,6-Salz; 15,2 g = 11,4 % 2,7-Salz; 8,1 % Restsäuren.

Versuch 44: 13,3 g = 10,1 % 2,6-Salz; 13,8 g = 10,5 % 2,7-Salz; 8,2 % Restsäuren.

b) 1300 ccm der Urlauge gekalkt, mit Soda umgesetzt, die Hälfte mit Chlorat–Salzsäure verkocht.

Versuch 43: 12,54 g Chloranthrachinone, hiervon 0,92 g = 2,2 % Chloroxy- und 11,62 g = 25,9 % Dichloranthrachinon.

Versuch 44: 11,78 g, hiervon 0,98 g = 2,4 % Chloroxy und 10,8 g = 24,3 % Dichloranthrachinone.

c) Die zweite Hälfte der Lauge b) eingedampft, das Salzgemisch mit 85prozent. Schwefelsäure und etwas Quecksilber zur Abspaltung der α-Sulfogruppen 8 Stunden bei 195° gehalten.

Versuch 43: 0,65/80 g Anthrachinon = 0,6 % α-Sulfosäure.
4,98/80 g Silbersalz = 3,1 % 1,6- u. 1,7-Disulfosäure.
Versuch 44: 0,89/80 g Anthrachinon = 0,8 % α-Sulfosäure.
4,58/80 g Silbersalz = 2,9 % 1,6- u. 1,7-Disulfosäure.

		Berechnung		
Nr.	Summe Disulfosäure berechnet	2,6- gefunden a)	2,7- gefunden a)	1,6- + 1,7- gefunden c)
43	29,9	10,4	11,4	3,1
44	28,8	10,1	10,5	2,9

Versuch	Oxysulfosäuren gefunden b)	α-Salz gefunden c)	Summe gefunden	fehlt Anthrachinon
43	2,2	0,6	27,7	2,2 %
44	2,4	0,8	26,7	2,1 %

Für technische Sulfierungen kann man aus den Figg. 3 bis 7 alles Wissenswerte direkt ersehen. Die Wahl der Arbeitsbedingungen wird sich nach dem gewünschten Ergebnis zu richten haben. Es ergeben sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

1. Kleiner Umsatz — viel β-Monosulfosäure, wenig Disulfosäuren.

2. Größerer Umsatz — weniger Monosulfosäure, mehr Disulfosäuren.

Bei der Auswahl der Arbeitsbedingungen wird auch das Verhältnis des Bedarfes an Mono- bzw. Disulfosäure eine Rolle spielen.

Die wichtigste Frage bei der Anthrachinon-β-monosulfierung ist für die Technik die Herabsetzung der Menge Rückchinon bei möglichst viel β-Monosulfosäure, die in größten Mengen für Alizarinrot B und Indanthrenblau gebraucht wird, und möglichst wenig Disulfosäuren, die nur geringe technische Bedeutung, hauptsächlich für Alizarinrot Gelbstich und Rotstich haben.

B. Die β-Anthrachinondisulfosäuren

Von den drei möglichen β-Anthrachinondisulfosäuren sind nur die 2,6- und 2,7-Disulfosäuren bekannt. Diese entstehen, wenn man Anthrachinon mit der genügenden Menge Oleum bei höherer Temperatur sulfiert, bis kein unangegriffenes Anthrachinon mehr vorhanden ist.

Die erste Literaturangabe über diese Disulfosäuren stammt von Graebe und Liebermann.[1]) Diese machen keine Ausbeuteangaben. Eine größere Veröffentlichung stammt von Fierz-David[2]), der beim Arbeiten mit etwa 120 % d. Th. SO_3 bei 140° C ein Verhältnis von 4 Teilen 2,6- zu 6 Teilen 2,7-Disulfosäure und bei 150° C ein Verhältnis von 9 Teilen

[1]) Vgl. Anm. 5, S. 199.
[2]) Vgl. Anm. 1, S. 199.

2,6- zu 11 Teilen 2,7-Disulfosäure findet. Er gibt an, keine 1,6- und 1,7-Sulfosäure haben nachweisen zu können, was auffallend ist, da bei der Monosulfierung immer 2—3 % α-Sulfosäure entstehen. Außerdem gibt er einen Verlust von 8—10 % des angesetzten Anthrachinons an, ohne über weitere Reaktionsprodukte Angaben zu machen. Die näheren Angaben, die die Grundlage seiner Veröffentlichung bilden, sind in der Dissertation Anderau[1]) zu finden. Anderau behauptet dort, mit mindestens 30 % Oleum die günstigsten Ergebnisse zu erzielen, hat aber trotzdem Verluste von ungefähr 20 % des Anthrachinons. Außerdem erhält er nur geringe Mengen an Oxydationsprodukten, trotzdem bei dieser Arbeitsweise die Sulfierung mindestens 16 Stunden dauert.

Da die Verhältnisse bei der β-Disulfierung noch nicht einwandfrei geklärt schienen, wurde die Disulfierung in Reihenversuchen untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Figg. 8—11 graphisch dargestellt. Aus diesen Schaubildern und den nachfolgend beschriebenen Versuchen ergibt sich folgendes:

1. Die Sulfierung wird am günstigsten mit 110 % d. Th. SO_3 als 40prozent. Oleum bei 190° C durchgeführt, wobei 85 % d. Th. 2,6- und 2,7-Disulfosäure im Verhältnis 1 : 1,15 in isolierbarer Form erhalten werden.

2. Mit sinkender Reaktionstemperatur nimmt die Menge an 2,7-Disulfosäure in geringem Maße zu.

3. Eine Umlagerung von 2,6- in 2,7-Disulfosäure oder umgekehrt wurde nicht beobachtet.

4. Die Verlängerung der Reaktionsdauer bewirkt ein Anwachsen der Oxydation auf Kosten beider entstehenden Disulfosäuren.

5. Ebenso wirkt eine Erhöhung der SO_3-Konzentration.

6. Die Angabe der Dissertation Anderau, daß die Umwandlung der 2,6- und 2,7-Disulfosäuren in die entsprechenden Dichloranthrachinone nach der Methode von Ullmann hier ausnahmsweise nicht gelingt, ist unzutreffend. Sie gelingt mit 97—98 % d. Th. Ausbeute.

---

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 206.

7. Es konnten erwartungsgemäß 1,6- und 1,7-Disulfosäuren neben Oxysulfosäuren in den Restlaugen nachgewiesen werden.

Versuche: Die Versuche wurden in derselben Apparatur und in gleicher Weise durchgeführt wie die Monosulfierung. Innerhalb einer Stunde wurde auf die Reaktionstemperatur gebracht und dann nach Erreichen der vollständigen Wasserlöslichkeit noch eine Stunde weiter auf Temperatur gehalten. Die fertige Sulfierungsmasse wurde in Wasser gerührt und auf 25° Bé bei 20° C gestellt. Nach dem Erwärmen auf 60 bis 70° C werden 160 g Soda zugesetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Das ausgeschiedene 2,6-disulfosaure Natrium wird abgesaugt und mit gesättigter Kochsalzlösung säurefrei gewaschen. Die Mutterlauge und die Waschlauge vom 2,6-Salz werden gemeinsam mit 220 g Kochsalz für jeden Liter Volumen kochend ausgesalzen und neuerdings 24 Stunden zum Krystallisieren stehen gelassen. Hierbei scheidet sich der Rest des 2,6-Salzes und die Hauptmenge des 2,7-Salzes ab, die abgesaugt und mit gesättigter Kochsalzlösung säurefrei gewaschen werden. Die Trennung des 2,6- vom 2,7-Salz erfolgt in der Weise, daß man die Salze in ungefähr $1^1/_2$ Teilen Wasser kochend löst, auf die Hälfte eindampft und 24 Stunden krystallisieren läßt. Hierbei scheidet sich das 2,6-Salz quantitativ ab, verunreinigt durch geringe Mengen 2,7-Salz. Das 2,7-Salz wird durch Eindampfen gewonnen, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und analysiert.

Bezüglich der Analysen der anfallenden Salze sei hier bemerkt, daß ich alle Salze mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen habe, bis aus dem Filtrat das Sulfation verschwunden war. Bei dieser Arbeitsweise ist die Analyse der Salze bei entsprechender Trocknung, so daß kein Krystallwasser die Ergebnisse fälscht, sehr einfach, da man den Kochsalzgehalt durch Titration mit Silbernitrat leicht bestimmen kann. Die Bestimmung des Sulfatgehaltes durch Fällen mit Bariumchlorid, die bei dieser Arbeitsweise vermieden wird, ist nur bei ganz bestimmten Verhältnissen von Natriumsulfat zu den Sulfonaten möglich und gibt auch da infolge Einschließung und Mitreißens von Sulfonat ungenaue Werte. Eine Bestimmung

der Sulfonate nach der Anilinsalzmethode[1]) ist ebenfalls bei nicht umkrystallisierten Produkten — und solche liegen vor — nicht zu empfehlen, da die Genauigkeit dieser Methode dann stark abnimmt. Es hat sich gezeigt, daß die Titration der mit Kochsalz gut ausgewaschenen Salze die genauesten Werte gibt. Natürlich muß man bei der Verarbeitung von anderen als Natronsalzen, z. B. bei den α-Sulfosäuren, die als Kaliumsalz abgeschieden werden, die entsprechenden Chloride, also z. B. Kaliumchlorid, in gesättigter Lösung zum Waschen verwenden.

Die Mutterlaugen von den 2,6- und 2,7-Sulfonaten werden gekalkt und mit Soda umgesetzt, der Gips- bzw. Kalkschlamm mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, bis der Schlamm mit alkalischem Hydrosulfit nur noch schwach braunrosa Färbung zeigt. Filtrat und Waschwässer werden zur Trockne verdampft. Der erhaltene Salzbrei wird getrocknet und ein Teil zur Bestimmung der Oxysulfosäuren, ein anderer Teil zur Bestimmung der Disulfonate verwendet. Diese Bestimmungen ergeben natürlich keine absolut genauen Werte, da die Methoden nicht genügend genau sind. Immerhin kann auf die ungefähre Menge der Reaktionsprodukte geschlossen werden. Die Bestimmung der Oxysulfosäuren erfolgt in derselben Weise, wie bei der β-Monosulfierung angegeben, durch Umwandlung der Sulfosäuren in Chloranthrachinone und Ausziehen der Chloroxyanthrachinone aus dem Gemisch mit verdünntem Alkali.

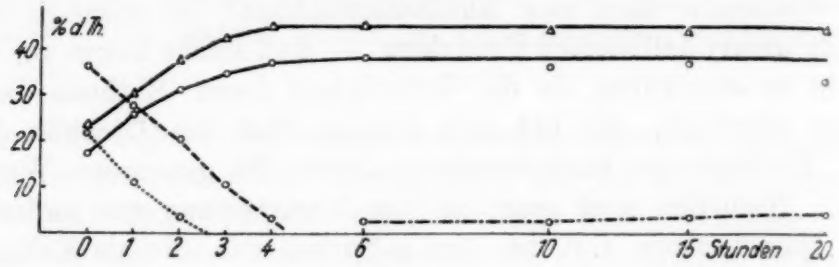
Die Bestimmung der Restsulfosäuren erfolgt in der Weise, daß ein gewogener Teil des Salzbreies mit 85prozent. Schwefelsäure und etwas Quecksilber durch 8 Stunden auf 190—195° C gehalten wird. Hierbei spalten sich etwa 80% der α-Sulfogruppen ab und man erhält aus α-Sulfosäuren Anthrachinon, aus 1,6- und 1,7-Disulfosäuren Silbersalz. Die im Salzbrei enthaltene 2,7-Disulfosäure bleibt unverändert.

Versuche:

Ansatz 104 g Anthrachinon 100prozent., 120% d. Th. SO_3 als 40prozent. Öl. $T = 150°$; 1 Stunde Aufheizzeit

(Die Zahlentafeln sind aus Gründen der Raumersparnis beim Druck fortgelassen worden. Der Leser kann auf den Figg. 8—11 den Verlauf der Reaktion genau verfolgen.)

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 42, 27.

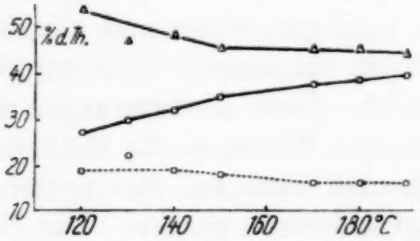


Dauer

○—○—○ 2,6-Säure △—△— 2,7-Säure ····· Rückchinon
— — — — β-Monosulfosäure ○—·—·○ Restsäuren

Fig. 8

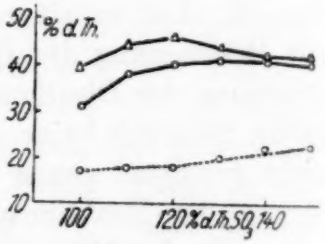
Ansatz wie oben; Dauer bis 1 Stunde nach Wasserlöslichkeit



Temperatur

Fig. 9

Ansatz wie oben; Dauer 1+8 Stunden

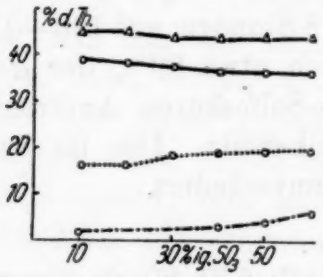


Menge SO_3

Fig. 10

○—○—○ 2,6-Säure △—△—△ 2,7-Säure ○··○··○ Restsäuren

Ansatz 104 g Aon. 120% d. Th. SO_3; $T = 150°$ C; Dauer 1 + 8 Stdn.



% igkeit des SO_3

○—○—○ 2,6-Säure
△—△—△ 2,7-Säure
····· Restsäuren
—·—·— Oxysäuren

Fig. 11

Oxysulfosäuren: Bei einer Reihe von Versuchen wurden die Restsäuren untersucht und analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen.

Nr.	% Oxysulfosäure g = %	α-β-Disulfosäure g = %	Aonverlust %	β-β-Restsäuren in %
12	3,1 = 2,4	3,8 = 3,1	2,6	8,3
13	3,4 = 2,6	3,7 = 3,0	3,1	11,4
14	4,5 = 3,5	3,0 = 2,4	2,0	11,5
15	5,4 = 4,2	4,3 = 3,5	2,9	11,7
34	7,5 = 5,8	2,4 = 1,9	3,2	11,7
35	2,6 = 1,6	2,9 = 2,3	3,0	9,0
38	3,5 = 2,7	3,8 = 3,1	1,9	11,5
40	4,9 = 3,8	2,2 = 1,8	3,1	10,8
42	7,6 = 5,9	2,9 = 2,3	2,6	9,5

Die vorstehenden Werte sind umgerechnet auf den Gesamtansatz. Bei den Werten für die α-β-Disulfosäuren ist das Gewicht des gefundenen Silbersalzes unter Berücksichtigung einer Durchschnittsausbeute von 80% angegeben.

Man sieht aus obigem, daß in den Mutterlaugen etwa 10% β-β-Restsäuren, wohl hauptsächlich 2,7-Disulfosäure, enthalten sind. Bei der Ungenauigkeit der Bestimmungsmethoden für alle Restsäuren sind natürlich alle Werte nur angenähert richtig. Man sieht aber aus der Zusammenstellung dennoch deutlich z. B. das Anwachsen der Oxysulfosäuren.

Zusammenfassend läßt sich über die β-Disulfierung sagen, daß sich das Verhältnis zwischen 2,6- und 2,7-Disulfosäure in mäßigen Grenzen verschieben läßt. Aus den Figg. 8—11 ist der Einfluß der einzelnen Reaktionsbedingungen zu entnehmen. Man kann im günstigsten Falle 85% des angesetzten Anthrachinons als 2,6- und 2,7-disulfosaures Natrium gewinnen.

Hier sei noch bemerkt, daß bei der Alizarinerzeugung die Disulfonate durch Eindampfen gewonnen werden, da die Anwesenheit von isomeren α-β-Disulfosäuren und Oxysulfosäuren beim Verschmelzen nicht stört und die erhaltenen und im Handel befindlichen Alizarinmarken keine reinen chemischen Individuen, sondern technische Gemische darstellen.

Ich danke auch an dieser Stelle dem „Verein für chem. und met. Produktion“ Aussig für Überlassung von Anthrachinon für diese und die folgenden Arbeiten.

IV. Mitteilung

Die α-Anthrachinonsulfosäuren

A. Die α-Anthrachinonmonosulfosäure

Die Herstellung der α-Anthrachinonsulfosäuren machte lange Zeit, nachdem die β-Sulfosäuren schon technische Großprodukte geworden waren, große Schwierigkeiten, da die direkte Sulfierung von Anthrachinon nur zu β-Anthrachinonsulfosäure führt und man daher gezwungen war, von den Anthracensulfosäuren auszugehen. Erst als ungefähr gleichzeitig Iljinski[1]), R. E. Schmidt[2]) und Dünschmann[3]) unabhängig voneinander die Sulfierung von Anthrachinon in Gegenwart von Quecksilber auffanden, war die Herstellung der α-Anthrachinonsulfosäuren auch in technisch einwandfreier Weise gelöst. Über die Wirkungsweise des Quecksilbers handelt die nächste Mitteilung. Hier sei nur kurz vorweggenommen, daß die Sulfierung des Anthrachinons bei Gegenwart von Quecksilber fast ausschließlich in α-Stellung verläuft. Diese Wirkung des Quecksilbers ist eine katalytische, da bereits kleine Mengen von Quecksilber zur Erzielung einer praktisch vollständigen α-Sulfierung genügen.

Dünschmann[3]) und Graebe und Liebermann[4]) haben die Anwesenheit von geringen Mengen von α-Sulfosäure bei der β-Monosulfierung festgestellt. Iljinski meint, daß bei vollständiger Abwesenheit von Quecksilber keine α-Sulfosäure entsteht. Dieser Meinung schließt sich Anderau[5]) an, der angibt, daß es äußerst schwierig sei, quecksilberfreies Oleum zu erhalten, und zweitens einen Vergleich mit der Chinizarindarstellung aus Anthrachinon nach den D.R.P. 81245, 81960 und 86630 zieht. Ich habe ein vollständig quecksilberfreies Oleum zur Kontrolle dieser Vermutungen bei der β-Monosulfierung benützt, auch das Anthrachinon war quecksilberfrei, und trotzdem fand ich 2—3% α-Sulfosäure. Das Oleum war

---

[1]) Ber. 36, 4194 (1903).
[2]) Ber. 37, 66 u. D.R.P. 149801, 157123 (1904).
[3]) Ber. 37, 331 (1904).
[4]) Ber. 37, 646 (1904).
[5]) Anderau, Diss. E. T. H. Zürich 1925.

nach mehreren Methoden auf Quecksilber analysiert und auch nicht Spuren von Quecksilber festgestellt worden.

In einer Arbeit von Ullmann[1]) sind Angaben über die α-Sulfosäure gemacht worden.

R. E. Schmidt gibt die Ausbeute an α-Sulfosäure mit 75% d. Th. an. In der Dissertation Anderau[2]), deren Angaben Fierz-David in seiner Veröffentlichung[3]) übernimmt, sind 63% des Ansatzes als α-Sulfosäure isoliert, 20 g errechnet Anderau aus der Löslichkeit in Wasser. Außerdem gibt er einen Verlust von 8% des Anthrachinons als Disulfosäuren an. Beim Durchrechnen dieser Angaben ergibt sich, daß sie nicht stimmen. Die 63% Monosulfosäure sind nur 61,7%, was aber immerhin 86,8% d. Th. ausmacht. Die errechneten 20 g in der Mutterlauge sind aus der Löslichkeit in Wasser errechnet, während hier eine stark saure Salzlösung vorliegt. Mit diesen 20 g kommt Anderau auf eine Ausbeute an Monosulfosäure von 95,4% d. Th., die bei seinem Umsatz unmöglich zu erreichen ist, da ja dann praktisch reine Monosulfierung vorläge. Auch diese Angaben sind also, wie die über die β-Sulfierung nicht zutreffend. Anderau hat wohl eine ganz unzulängliche Analysenmethode bei der Untersuchung seiner Salze angewendet.

In den Figg. 12—15 sind die Reihenversuche zur Festlegung der Reaktionseinflüsse graphisch dargestellt. Aus ihnen ergeben sich folgende Tatsachen:

1. Die Wirkung des Quecksilbers oberhalb einer bestimmten Konzentration ruft bei weiterer Erhöhung der Quecksilbermenge keine Änderung des Sulfierungsergebnisses hervor.

2. Bei Verwendung von mehr als 105% d. Th. SO_3 steigt wohl der Umsatz der Sulfierung, jedoch auf Kosten der Monosulfierung, da sich nur die Menge der Disulfosäuren erhöht.

3. 20—25prozent. Oleum ist für die Monosulfierung am günstigsten.

4. Mit höherer Temperatur steigt mit dem Umsatz auch die Menge an Disulfosäuren, während die Menge der Monosulfosäure gleichbleibt.

5. Die Monosulfierung ist 2 Stunden nach Erreichen der

[1]) Ber. 42, 547 (1909).
[2]) Vgl. Anm. 5, S. 214.
[3]) Helv. 10, 216 (1927).

Reaktionstemperatur fertig. Verlängerung der Dauer bringt keine nennenswerte Änderung im Sulfierungsergebnis mit sich.

6. Die zweite Fraktion der Monosulfosäuren enthält außer α-Sulfosäure auch β-Monosulfosäure. Diese beträgt im höchsten Falle 2—3% des sulfierten Anthrachinons.

7. Die im günstigsten Falle erreichbare Ausbeute an α-Monosulfosäure ist etwa 53% vom angesetzten = 70% vom umgesetzten Anthrachinon bei einem Umsatz von 75%. Steigert man den Umsatz noch weiter, wird diese Ausbeute bzw. das Verhältnis von Mono- zu Disulfierung noch ungünstiger.

8. 1,6- und 1,7-Disulfosäuren wurden als sehr wahrscheinlich nachgewiesen.

Der Ansatz der Versuche ist aus den Figg. 12—15 ersichtlich. Die Versuche wurden wie bei der β-Monosulfierung angegeben durchgeführt. Das Quecksilber wird 1 Stunde mit dem Oleum gerührt, hierauf das Anthrachinon zugesetzt und aufgeheizt. Ebenso wurde bei der Verwendung von Quecksilbersalzen verfahren. Aufgeheizt wurde 1 Stunde hierauf 3 Stunden auf Temperatur gehalten. Die fertige Sulfierung wurde in Wasser gerührt, vom Rückanthrachinon abfiltriert und dieses mit heißem Wasser säurefrei gewaschen. Das Filtrat wurde auf 20° Bé gestellt und bei 90° mit 85 g KCl gefällt. Man läßt in einem Wasserbade von 60° C stehen, bis die Innentemperatur 62° C zeigt, filtriert rasch und wäscht mit Chlorkalilösung 2:1 säurefrei. Das Salz wird bei 180° C zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Gehalt an Chlorkali durch Titration mit Silbernitrat bestimmt. Dieses Salz ist in den Tabellen als erste Fraktion bezeichnet. Die Mutterlauge von dieser ersten Fraktion scheidet beim Stehenlassen noch eine zweite Fraktion aus, die aus α- und β-Monosulfonat sowie etwas 1,5-Disulfonat besteht. Nach dem Filtrieren wird das Disulfonat mit Chlorkaliumlösung 2:1 aus den Monosulfonaten herausgewaschen. Das erhaltene Gemisch von α- und β-Monosulfonat wird direkt nach Ullmann in die Chloranthrachinone übergeführt. Aus der Mischschmelzpunktskurve von α- und β-Chloranthrachinon kann man den Gehalt an α- und β-Monosulfonat berechnen.

Die Restsäuren, die in der Mutterlauge verbleiben, wurden bei den Versuchen 5 und 34 untersucht. Zu diesem Zwecke

wurde gekalkt und mit Soda umgesetzt, die Mutterlauge fast zur Trockne eingedampft und das erhaltene Salzgemisch teilweise, wie bei der β-Monosulfierung beschrieben, in die Chloranthrachinone übergeführt, ein anderer Teil, wie bei der Anthrachinondisulfierung beschrieben, mit 85prozent. Schwefelsäure behandelt. Hierbei wurden außer Anthrachinon aus α-Salz beträchtliche Mengen Silbersalz erhalten, die die Anwesenheit von 1,6- und 1,7-Disulfosäure (entstanden aus der tatsächlich nachgewiesenen β-Monosulfosäure) sehr wahrscheinlich machen. Das Gemisch der Chloranthrachinone wurde mit Lauge behandelt, wobei die Chloroxyanthrachinone in Lösung gingen. Die Trennung der Chloranthrachinone gelang nicht, ebensowenig die Trennung der Chloroxyanthrachinone.

Versuche:

208 g Anthrachinon, Oleum 25 %ig, T = 140° C, Dauer 3 Stunden

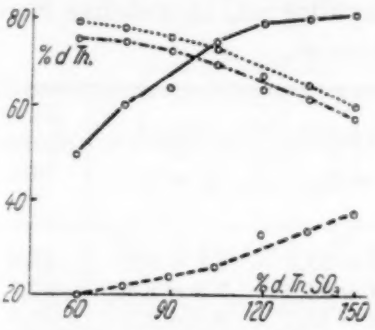


Fig. 12. Menge SO_3

Wie vorher, 105 % d. Th. SO_3

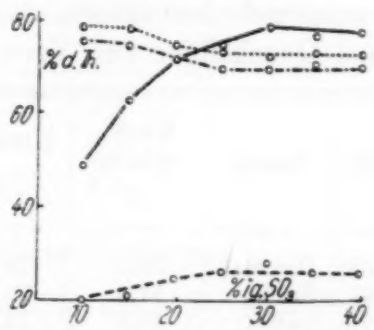


Fig. 13. %igkeit des Oleums

Ansatz wie vorher, Oleum 25 %ig

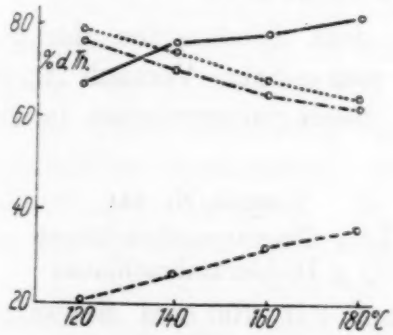


Fig. 14. Temperatur

Wie vorher, Temp. 140° C.

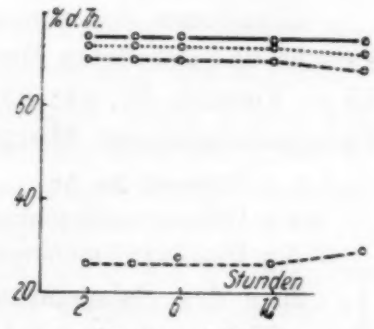


Fig. 15. Dauer

○—○—○ Umsatz ○-·-○ α-Monosulfosäure ○···○ 2. Fraktion
○ - - - ○ Disulfosäuren

Alle vorstehenden Versuche wurden mit 1% Hg vom Anthrachinongewicht gemacht.

Ansatz wie vorher.

Nr.	Hg %	Rückchinon g	Umsatz %	1. Fraktion g = %	2. Fraktion g = %	Restsäuren ber. %
40	0,5	52,0	75,0	170,6 = 69,8	7,8 = 3,2	27,0
41	0,5	52,8	74,6	171,1 = 70,4	8,8 = 3,6	26,0
42	1,0	50,1	75,9	171,3 = 69,4	10,1 = 4,2	26,4
43	1,0	52,0	75,0	173,2 = 70,8	8,8 = 3,5	25,7
44	1,5	51,6	75,2	174,4 = 71,2	6,2 = 2,5	26,3
45	2,0	52,2	74,9	172,5 = 70,7	9,1 = 3,7	25,6

Die folgenden Versuche wurden unter Verwendung von Quecksilbersalzen an Stelle metallischen Quecksilbers ausgeführt und zwar in der Weise, daß wieder 1% Quecksilber vom Anthrachinongewicht zur Verwendung kam. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß es gleichgültig ist, in welcher Form das Quecksilber zur Verwendung kommt.

Nr.	Zusatz	Rückchinon g	Umsatz %	1. Fraktion g = %	2. Fraktion g = %	Restsäuren ber. %
68	Hg met.	52,5	74,8	180,5 = 55,4	9,8 = 3,0	16,4
69	Sulfat	51,6	75,3	178,4 = 54,8	9,3 = 2,8	17,7
70	Sulfat	53,1	74,4	181,8 = 55,7	8,8 = 2,7	16,0
71	Chlorid	52,8	74,6	179,8 = 55,2	9,2 = 2,8	16,6
72	Chlorür	52,5	74,8	181,4 = 55,6	9,9 = 3,0	16,2

Bestimmung der Restsäuren

Erhaltenes Salzgemisch nach dem Eindampfen der gekalkten und gesodeten Mutterlauge vom α-Salz; Versuch Nr. 5: 75 g; Versuch Nr. 34: 88 g. 25 g dieses Salzgemisches in die Chloranthrachinone übergeführt.

Versuch Nr. 5:	Versuch Nr. 34:
4,6 g Chloroxyanthrachinone	7,9 g Chloroxyanthrachinone
10,3 g Dichloranthrachinone	9,1 g Dichloranthrachinone

25 g des Salzgemisches werden mit 200 ccm Schwefelsäure 85prozent. und 0,1 g Quecksilber verseift.

Versuch Nr. 5: 3,1 g Anthrachinon
3,5 g Silbersalz

Schmelzpunkt des Chlorkörpers 207—208° C. Mischschmelzpunkt mit reinem β-Chloranthrachinon 208—209° C.

Versuch Nr. 34: 2,7 g Anthrachinon
3,0 g Silbersalz

Schmelzpunkt des Chlorkörpers 207—209° C. Mischschmelzpunkt mit reinem β-Chloranthrachinon 209° C.

Bestimmung der β-Monosulfosäure

Nr.	β-Monosulfosäure g = %	Silbersalz, verseift g = %
7	6,93 = 2,8	6,18 = 2,5
8	5,87 = 2,4	5,14 = 2,1
19	5,14 = 2,2	4,20 = 1,8
31	7,80 = 3,1	6,04 = 2,4

Bilanz der α-Monosulfierung

Nr.	α-Salz %	β-Salz %	α-β-Disulfonate %
7	72,0 + 1,4	2,8	2,5
8	72,3 + 1,1	2,4	2,1
19	71,6 + 2,2	2,2	1,8
31	65,1 + 0,7	3,1	2,4

B. Die α-Anthrachinondisulfosäuren

Die α-Anthrachinondisulfosäuren 1,5- und 1,8- entstehen als Hauptprodukte bei der katalytischen Disulfierung des Anthrachinons. Neben ihnen entstehen noch 1,6- und 1,7-Disulfosäure sowie Oxysulfosäuren.

Liebermann[1]) hat als erster die α-Disulfosäuren beschrieben. Er erhielt sie aus Anthracensulfosäuren durch Oxydation. Im D.R.P. 157123 ist die Herstellung von α-Disulfosäuren durch Sulfierung von Anthrachinon unter Zusatz von Quecksilber beschrieben. Eingehender hat Krebser[2]) die α-Disulfierung bearbeitet. Er kommt zu folgenden Ergebnissen, die ich im wesentlichen bestätigen konnte.

1. Der SO_3-Überschuß soll nicht mehr als 5—6 % betragen. Ich fand jedoch, daß man mit mindestens 10—15 %

[1]) Ann. Chem. **160**, 130 (1871).
[2]) Krebser, Diss. E. T. H. Zürich 1925.

SO_3-Überschuß arbeiten muß, wenn man die Sulfierung rasch durchführen will. Die Bildung von Oxysulfosäuren ist trotzdem nur gering.

2. Die günstigste Temperatur ist 120° C, da dann die Oxydationswirkung des SO_3 am geringsten ist. Ich fand es für günstiger, bei 130° C zu arbeiten, da dann die Dauer der Reaktion um ungefähr 10 Stunden geringer wird.

3. Die SO_3-Konzentration soll im Anfang möglichst niedrig sein, um eine zu starke Oxydationswirkung des SO_3 zu verhindern. Ich fand diese Vorsichtsmaßregel als nicht notwendig, wenn man nach dem Eintragen des Anthrachinons langsam aufheizt. Das Zulaufenlassen von 60iger Oleum ist im Laboratorium eine sehr schwierige Angelegenheit, wenn man mit möglichst genauen SO_3-Mengen arbeiten will.

4. Die Ausbeuten an den einzelnen Säuren betragen: 45—46% 1,5-Säure, 24—26% 1,8-Säure. In den Restsäuren: 4—5% 1,5-Säure, Spuren 1,8-Säure, 15% 1,7-Säure und 5% 1,6-Säure. Verlust: 10% des Anthrachinons.

R. E. Schmidt[1]) gibt eine Vorschrift für die α-Disulfierung und Aufarbeitung. Nach dieser wird mit starkem Oleum bei 160° C sulfiert, wobei aber höchstens 62% 1,5- und 1,8-Säure isoliert werden können. Außerdem entstehen ziemlich große Mengen Oxysulfosäuren.

Ich habe gefunden, daß die Sulfierung mit 110—115% d. Th. eines 40prozent. Oleums und bei einer Temperatur von 130° C bereits nach 4—5 Stunden fertig ist, wenn man langsam innerhalb 3 Stunden auf die Reaktionstemperatur aufheizt. Die Bildung von Oxysulfosäuren ist dann gering, sie beträgt nur 2—3%.

Interessant ist in diesem Zusammenhange, daß eine Steigerung der Quecksilbermenge die Bildung von α-β-Disulfosäuren nicht herabsetzt. Aus der Fig. 16, die den Sulfierungsgang mit der Zeit veranschaulicht, sieht man außerdem, daß die Bildung der α-β-Disulfosäuren rascher vor sich geht als die α-Disulfierung, bei einem bestimmten Punkte jedoch stehen bleibt.

---

[1]) Ber. 37, 66 (1904).

Die schwierigste Aufgabe bei der α-Disulfierung ist die Isolierung und Reindarstellung der Sulfosäuren. Eine Aufarbeitung über die Salze ist ziemlich umständlich, da das Kalken in stark verdünnter Lösung vorgenommen werden muß, aus der dann nicht alles 1,5- und 1,8-Disulfonat ohne weiteres rein ausfällt. Außerdem ist die Trennung von 1,5- und 1,8-Salz nicht einfach. Will man nur das Gemisch von 1,5- und 1,8-Salz isolieren, dann ist dieser Weg allerdings günstiger, da man um 2—3% mehr Ausbeute erhält.

Es hat sich als vorteilhafter erwiesen, die Trennung über die freie Sulfosäure durchzuführen. Diese führt man am besten nach den Angaben Krebsers aus. Man erhält hierbei durchschnittlich 72—73% an 1,5- und 1,8-Disulfosäure.

Die Restlaugen enthalten noch α–α-Disulfosäuren, ferner 1,6- und 1,7-Disulfosäure und Oxysulfosäuren. Diese Restlaugen können durch Kalken und Umsetzen mit Soda und nachfolgendem Eindampfen zur Trockne gewonnen werden. Krebser hat die erhaltenen Salze durch fraktionierte Krystallisation zu trennen versucht; die erhaltenen Fraktionen hat er in die Chloranthrachinone übergeführt und so die Zusammensetzung der Restlaugen bestimmt. Diese Bestimmungsmethode ist sicher langwieriger und ungenauer, als die von mir angewandte.

Bringt man die Restlaugen auf 190—195° C und hält sie 8 Stunden hierbei, so werden die α-Sulfogruppen abgespalten. Hierbei entsteht aus den α-α-Disulfosäuren Anthrachinon, aus den α-β-Disulfosäuren Silbersalz. Auf diesem Wege habe ich unter Annahme einer Durchschnittsausbeute von 80% bei der Abspaltung etwa 5% des Ansatzes als α-α-Disulfosäuren und 16% als α-β-Disulfosäuren festgestellt. In einem Teil der Restlaugen kann man durch Überführen in Chloranthrachinone und Ausziehen mit Alkali die Oxysulfosäuren bestimmen. Sie machen im allgemeinen nicht mehr als 2—3% aus.

Es ist nicht gelungen, die Restlaugen von der α-Disulfierung in einer für die Weiterverarbeitung geeigneten Form zu gewinnen. Die Abspaltung der α-Sulfogruppen und die Wiedergewinnung von Anthrachinon und Silbersalz ist infolge der hohen Heizkosten nicht wirtschaftlich. Es ist durch die nachstehenden Versuche lediglich das Verhältnis der entstehen-

den Sulfosäuren auf neuem Wege festgestellt worden. Es wurden gefunden: 47% 1,5-Säure, 27% 1,8-Säure, ungefähr 5% α-α-Disulfosäuren, ungefähr 16% α-β-Disulfosäuren, hiervon 5% 1,6- und 11% 1,7-Säure, 2% Oxysulfosäuren; Verlust ungefähr 3% des eingesetzten Anthrachinons.

Versuche: In der bei der β-Monosulfierung beschriebenen Apparatur wurde das Oleum vorgelegt, das Quecksilber eine halbe Stunde verrührt und hierauf das Anthrachinon eingetragen, was ungefähr 5—10 Minuten dauert. Man heizt nun langsam innerhalb 3 Stunden auf die Reaktionstemperatur und hält bei dieser, bis sich eine Probe in kaltem Wasser vollständig und leicht löst. Nun hält man noch eine weitere Stunde auf Temperatur, läßt dann auf 50° C abkühlen und setzt 50 g konz. Schwefelsäure zu. Nach 24 stündigem Stehen saugt man die abgeschiedene 1,5-Disulfosäure über Stein oder Asbest ab, deckt mehrmals mit wenig konz. Schwefelsäure und saugt so scharf wie möglich ab. Die 1,5-Disulfosäure löst man in möglichst wenig heißem Wasser und salzt mit einer heißen, gesättigten Lösung von Kaliumchlorid vollständig aus. Nach 12 stündigem Stehen wird filtriert, das Salz mit gesättigter Chlorkalilösung säurefrei gewaschen, getrocknet und der Salzgehalt durch Titration mit Silbernitrat bestimmt.

Die Mutterlauge von der 1,5-Säure wird mit Wasser auf 65prozent. Schwefelsäure gestellt und 48 Stunden stehen gelassen. Hierbei scheidet sich der größte Teil der 1,8-Säure aus. Diese ist sehr kleinkrystallin und läßt sich sehr schlecht absaugen. Man saugt möglichst gut über Asbest ab, löst wie oben in Wasser und fällt mit heißer, gesättigter Chlorkaliumlösung.

Die Mutterlauge von der 1,8-Säure, die die Restsäuren enthält, wird geteilt. Die eine Hälfte wird auf 190—195° C geheizt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Hierauf verdünnt man mit Wasser und filtriert vom abgeschiedenen Anthrachinon ab. Dieses muß man mit Wasser und verdünnter Natronlauge säurefrei waschen. Hierbei gehen geringe Mengen Oxykörper in Lösung, das Anthrachinon wird heller und ist für eine neue Sulfierung verwendbar. Aus dem Anthrachinongewicht berechnet man unter Berücksichtigung einer Durchschnittsausbeute von 80% die in den Restlaugen enthaltenen

Versuche:

Ansatz: 104 g A'on; 110% d.Th. SO_3 40%ig; 1% Hg. Temp. = 130° C

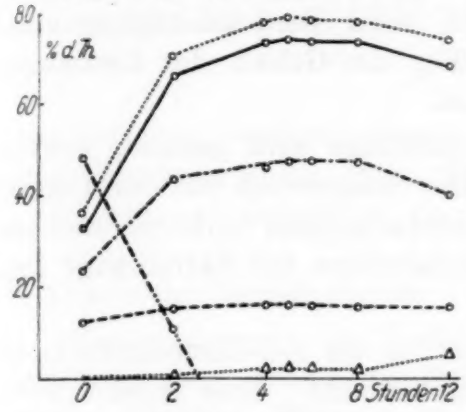


Fig. 16. Dauer

Ansatz wie vorher, Dauer 5 Stunden

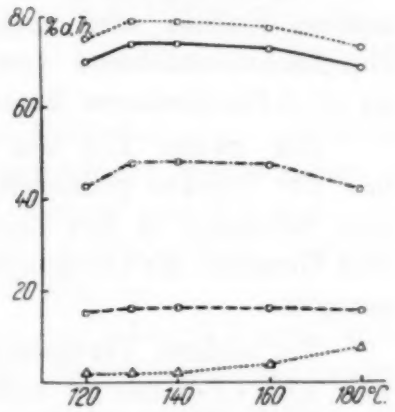


Fig. 17. Temperatur

Ansatz wie vorher, Temp. = 130° C

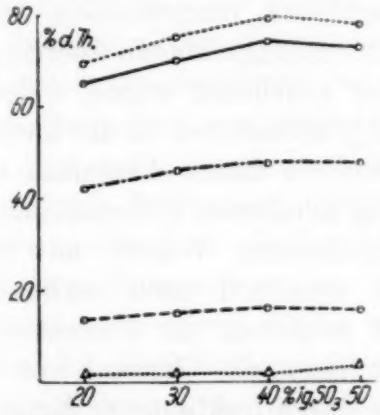


Fig. 18. %igkeit des Oleums

Ansatz wie vorher, SO_3 40%ig

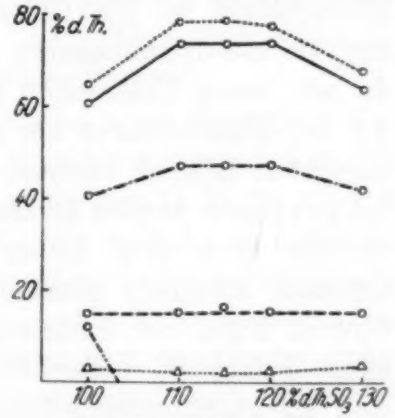


Fig. 19. Menge SO_3

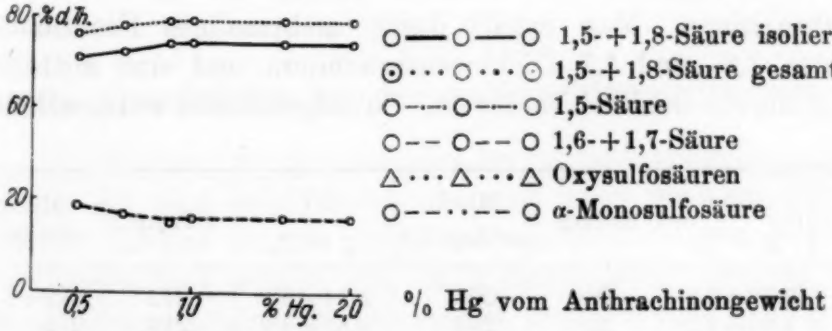


Fig. 20

Vgl. Fig. 15—19

α-α-Disulfosäuren. Das Filtrat und die Waschwässer vom Rückanthrachinon werden auf 20° Bé gestellt und die β-Sulfosäure als Kalisalz abgeschieden. Aus dem erhaltenen β-sulfosaurem Kalium wird ebenfalls unter Berücksichtigung einer Durchschnittsausbeute von 80% der Gehalt der Restlaugen an α-β-Disulfosäuren berechnet.

Der zweite Teil der Mutterlauge wird gekalkt, gesodet und zur Trockne gedampft. Das Salzgemisch wird mit Chlorat und Salzsäure zu den Chloranthrachinonen verkocht und aus dem Gemisch die Chloroxyanthrachinone mit Natronlauge ausgezogen.

Bei einigen Versuchen wurden die α-β-Restsäuren in die 1,6- und 1,7-Säure zu zerlegen versucht. Eine direkte Trennung gelang nicht. Es wurden die Restlaugen daher gekalkt und mit Soda umgesetzt, nach dem Eindampfen zur Trockne der Salzbrei mit Chlorat–Salzsäure unter Zusatz von etwas Eisenchlorid in die Chloranthrachinone umgewandelt, wobei nur die α-α-Disulfosäuren in Dichloranthrachinone übergingen, da mit einem Unterschuß an Chlor gearbeitet wurde, während die α-β-Disulfosäuren als α-Chlor-β-sulfosäuren in der kochend filtrierten Lösung blieben, aus der sie durch Aussalzen restlos gewonnen werden konnten. Die erhaltenen Chlorsulfosäuren wurden nach dem Lösen in kochendem Wasser mit Soda schwach alkalisch gemacht, um eventuell noch vorhandene Spuren Eisen zu entfernen und neuerlich mit Chlorat–Salzsäure behandelt. Hierbei erhält man ein Gemisch von 1,6- und 1,7-Dichloranthrachinon, das durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden kann. Das 1,6-Dichloranthrachinon ist in Essigsäure viel schwerer löslich als das 1,7-Dichloranthrachinon. Man erhält durch mehrmaliges Fraktionieren reines 1,6- und 1,7-Dichloranthrachinon und eine Mittelfraktion, die ein Gemisch beider ist. So aufgearbeitet wurde erhalten:

Nr.	1,6 g = %	Schmp.	Mischschmp. 1,6	1,7 g = %	Schmp.	Mischschmp. 1,7
6	9,38 = 6,8	204	204	8,14 = 5,9	212	212—214
7	9,94 = 7,2	203	204	8,69 = 6,3	213	213—214
8	8,14 = 5,9	203	203/4	8,15 = 5,9	210/13	211—213
9	8,27 = 6,0	204	204	9,39 = 6,8	211/12	213—214

Bei Vergleich der so erhaltenen Werte mit den durch Abspaltung der Sulfogruppen erhaltenen ergibt sich:

Nr. 6	6,8+5,9 = 12,7	gegen	16,5
„ 7	7,2+6,3 = 13,5	„	16,0
„ 8	5,9+5,9 = 11,8	„	15,8
„ 9	6,0+6,8 = 12,8	„	15,6

was bei der Umständlichkeit der Methoden eine genügend gute Übereinstimmung gibt. Die gefundenen Werte stehen in einem gewissen Gegensatz zu den Werten von Krebser, da ich ungefähr gleiche Teile 1,6- und 1,7-Säure finde, während Krebser ein Verhältnis von 1:3 angibt.

Technisch macht die Herstellung der α-Disulfosäuren keine Schwierigkeiten, sobald es sich um das Gemisch der beiden Säuren handelt. Wünscht man aber die beiden Säuren getrennt und möglichst frei von Isomeren, so treten gewisse Schwierigkeiten auf, da die Filtration der konzentriert schwefelsauren Laugen nicht einfach ist, besonders da die 1,5-Sulfosäure in feinkrystalliner Form ausfällt. Auf jeden Fall sinkt die Ausbeute bei der Trennung um einige Prozent.

Hier sei darauf hingewiesen, daß bei allen Versuchen über die Anthrachinonsulfierung die Qualität des Anthrachinons eine sehr große Rolle spielt, besonders wenn man in Eisen arbeitet. Auch ist die Technik der Versuche nicht einfach, da besonders bei den Monosulfierungen die Menge und Konzentration des Oleums eine große Rolle spielt. Es ist beim Ansetzen der Versuche rasch und genau zu arbeiten und das Oleum genau zu analysieren, da sonst keine übereinstimmenden Werte zu erhalten sind.

V. Mitteilung

Das Quecksilber bei der Anthrachinonsulfierung

Die Wirkung des Quecksilbers bei der Sulfierung des Anthrachinons ist eine katalytische, da weit unter molaren Mengen liegende Zusätze bereits voll wirksam sind. Diese Wirkung des Quecksilbers äußert sich in 2 Richtungen. Erstens wird die Sulfierungsgeschwindigkeit erhöht, zweitens wird der Eintritt der Sulfogruppe nach den α-Stellungen gelenkt.

Die Wirkung des Quecksilbers bei der Anthrachinonsulfierung wurde fast gleichzeitig von R. E. Schmidt[1]), Iljinski[2]) und Dünschmann[3]) unabhängig voneinander gefunden. Iljinski meint, daß die Wirkung des Quecksilbers auf der Bildung von organischen Quecksilberverbindungen beruht, die ähnlich den Dimrothschen Organoquecksilberverbindungen gebaut sind, in denen also das Quecksilber an die Stelle eines Kernwasserstoffatoms tritt. Dimroth[4]) hat eine große Zahl solcher Organoquecksilberverbindungen hergestellt und untersucht, wobei er feststellte, daß das Quecksilber hauptsächlich in o-Stellung — seltener in p-Stellung — zu einem schon vorhandenen Substituenten tritt.

Außer dieser dirigierenden Wirkung bei der Sulfierung sind noch zwei andere Wirkungsweisen des Quecksilbers bekannt. Erstens die Abspaltung von α-Sulfogruppen aus Anthrachinonsulfosäuren durch wasserhaltige Schwefelsäure bei Gegenwart geringer Mengen Quecksilber[5]) und zweitens die Überführung von Anthrachinon in Erythrooxyanthrachinon und Chinizarin durch Behandeln mit Schwefelsäure und Nitrit in Gegenwart von Quecksilber.[6]) Bei beiden Reaktionen ist die Gegenwart von Quecksilber unbedingt nötig.

Bei jeder dieser Reaktionen läuft die Wirkung des Quecksilbers letzten Endes auf eine Auflockerung der α-Stellungen des Anthrachinons hinaus.

Roux und Martinet[7]) sehen die Wirksamkeit des Quecksilbers in der Herabsetzung der Sulfierungstemperatur. Sie finden, daß sich α-Sulfosäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf höhere Temperatur in β-Sulfosäure umlagert. Sie nehmen daher an, daß bei der normalen Sulfierungstemperatur von 140—150° C die Bildungsgeschwindigkeit der α-Sulfosäure eine bedeutend größere als die der β-Sulfosäure ist. Diese Angaben sind mehrfach nachgeprüft und als unzutreffend gefunden

---

[1]) Ber. **36**, 4194 (1903).
[2]) Ber. **37**, 66 (1904).
[3]) Ber. **37**, 331 (1904).
[4]) Ber. **35**, 2032 (1902).
[5]) D. R. P. 160104.
[6]) D. R. P. 162192, 162035, 161954, 81245, 81960.
[7]) Compt. rend. **172**, 385 (1921).

worden. Clough[1]) erhielt aus α-Sulfosäure keine β-Säure. André Meyer[2]) stellte fest, daß diese Umlagerung nur in Gegenwart von Quecksilber stattfindet. Hierbei soll sich die α-Sulfogruppe unter der Einwirkung von Quecksilber abspalten und unter den Reaktionsbedingungen β-Sulfosäure neu bilden.

Coppens[3]) hat die Wirkungsweise des Quecksilbers eingehend studiert und kommt zu dem Schluß, daß sich zuerst quecksilber-organische Verbindungen bilden, entsprechend der Formel

$$A - \alpha - HgSO_4H,$$

die mit SO_3 unter Austausch die Sulfosäuren geben.

Anderau[4]) spricht die Meinung aus, daß das Quecksilbersalz mit den CO-Gruppen des Anthrachinons Molekülverbindungen eingeht, und daß hierbei, ähnlich wie beim Anthrahydrochinon, Auflockerung der α-Stellungen erfolgt.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß alle Bearbeiter die Bildung von Verbindungen des Quecksilbers mit Anthrachinon als Zwischenstufe der α-Sulfierung annehmen. Im übrigen aber sind die Annahmen widersprechend und mangelhaft mit experimentellen Tatsachen belegt.

Alle Erfahrungen bei der technischen Herstellung und bei der wissenschaftlichen Bearbeitung der α-Anthrachinonsulfosäuren sprechen dafür, daß die α-Sulfierung über quecksilberorganische Verbindungen als Zwischenstufe geht. Ich habe folgende grundsätzliche Feststellungen gemacht.

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit der α-Sulfierung ist unter sonst gleichen Bedingungen größer als die der β-Sulfierung.

2. Bei geringen Quecksilbermengen steigt die Ausbeute an α-Sulfosäure mit der Menge des Quecksilbers, um bei Erreichen einer bestimmten Konzentration auf Kosten der Disulfierung zurückgedrängt zu werden.

3. Das in Reaktion gebrachte Quecksilber ist nahezu vollständig im Rückanthrachinon und in den erhaltenen sulfosauren Salzen gebunden. Nur Spuren gehen mit der Schwefelsäure weg.

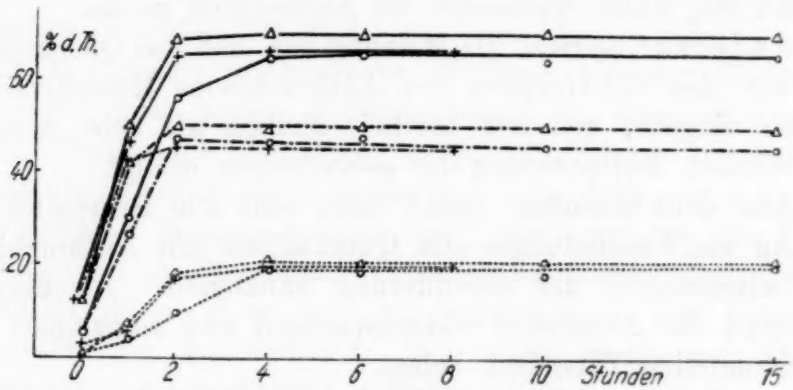
---

[1]) Journ. Soc. Dyers Col. 38, 299 (1922).
[2]) Compt. rend. 183, 519 (1926); 184, 609 (1927).
[3]) Rec. 44, 907 (1925).
[4]) Anderau, Diss. E. T. H. Zürich 1925.

4. Es ist bisher nicht gelungen, eine Quecksilbersalz-Anthrachinonverbindung zu isolieren.

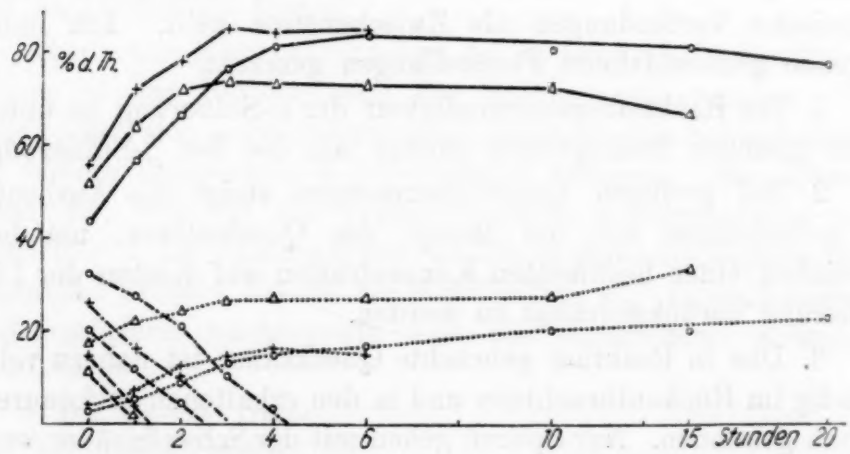
5. Bei genügend hoher Temperatur spaltet die α-Monosulfosäure die α-Sulfogruppe ab, während gleichzeitig Sulfierung in β-Stellung eintritt.

Zur Bestätigung der ersten Erfahrung dient Fig. 21. Aus ihr ergibt sich, daß sogleich beim Erreichen der Sulfierungstemperatur bei 1-stündigem Aufheizen — mit 0 Stunden bezeichnet — bei der β-Monosulfierung nur etwa 5% des Ansatzes gegen ungefähr 12% des Ansatzes bei der α-Mono-



Reaktionsgeschwindigkeit der Monosulf.: α: △, β: ○, Vanadin $-\beta$: +

Fig. 21



Reaktionsgeschwindigkeit der Disulfierung: α: △, β: ○, β-Vanadinzusatz: +

—— Disulfosäuren isol.
···· Restsäuren ber.
– – – Rückchinon
–·–· Monosulfosäure

Fig. 22

sulfierung umgesetzt sind. Sodann erreicht man bei der β-Monosulfierung nach etwa 4 Stunden das Ende der Sulfierung, während dieses bei der α-Monosulfierung bereits nach ungefähr 2 Stunden erreicht ist. Noch besser zeigt sich diese reaktionsbeschleunigende Wirkung des Quecksilbers bei der Disulfierung (Fig. 22). Während man beim Arbeiten bei niedrigeren Temperaturen für die α-Disulfierung 8—10 Stunden benötigt, muß man bei der β-Disulfierung bei dieser gleichen Temperatur 16—18 Stunden sulfieren.

Die zweite Erfahrung ergibt sich aus der Fig. 23, die den Einfluß der Quecksilberkonzentration zeigt. Während die Menge

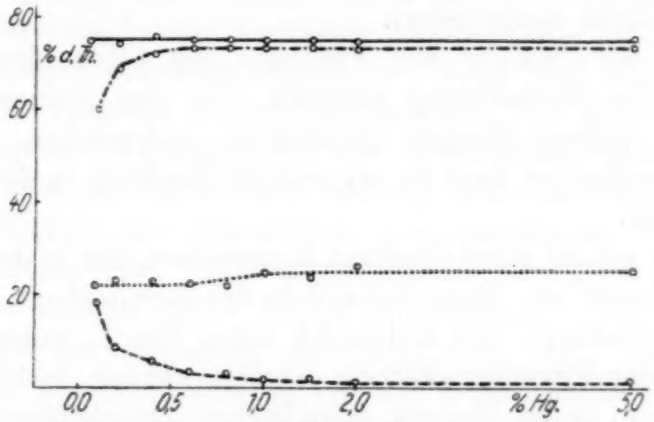


Fig. 23. Menge Hg in % des Aongewichtes

—— Umsatz —·—·— α-Monosulfosäure ····· Disulfosäure
– – – – β-Monosulfosäure

der α-Sulfosäure bei Zusatz von 0,1—0,6% des Anthrachinongewichtes steigt, bleibt sie bei weiterem Zusatz von Quecksilber unverändert, während von diesem Punkt an die Disulfierung ansteigt. Von ungefähr 1% Quecksilber an bleibt auf weiteren Quecksilberzusatz das Verhältnis von Mono- zur Disulfierung gleich und ebenso der Gesamtumsatz. In diesem Falle scheint die Lösung an Quecksilbersulfat gesättigt und weiteres Quecksilbersalz als unlöslicher Rückstand und daher unwirksam vorzuliegen. Außerdem scheint das Quecksilbersalz auf die Monosulfosäure leichter einzuwirken, was sich in starker Disulfierung äußert, als auf Anthrachinon.

Bei der Analyse einer α-Anthrachinonmonosulfierung findet man in der Sulfierungslauge nach dem Verdünnen mit Wasser

nur Spuren von Quecksilber. Nach Absaugen vom Rückchinon ist die Hauptmenge des Quecksilbers in diesem enthalten. Auskochen des Rückchinons mit Wasser oder verdünnter Säure entfernt nur Spuren des vorhandenen Quecksilbers, die Hauptmenge verbleibt auch dann im Rückchinon. Rührt man dieses mit Wasser oder verdünnter Säure an und versucht, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff zu fällen, so erhält man keine Fällung. Erst bei der Zersetzung des Anthrachinons nach Bauer[1]) mittels Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd konnte ich das Quecksilber quantitativ als Sulfid abscheiden. Das Quecksilber muß also in organischer Bindung vorliegen. Ein wesentlich kleinerer Anteil des verwendeten Quecksilbers ist im α-Sulfonat nachweisbar.

Bei der Analyse der Produkte der α-Disulfierung habe ich dieselbe Beobachtung gemacht. In der Sulfierungslauge sind nur geringe Mengen Quecksilber nachweisbar. Fast das ganze Quecksilber liegt in organischer Bindung in den Disulfosäuren vor.

Hier sei auf einen Umstand hingewiesen, der in der Technik lange bekannt ist. Beim Behandeln der α-Sulfosäure, besonders der Disulfosäuren, mit Kalkmilch unter Druck, wobei die entsprechenden Oxyanthrachinone erhalten werden, findet man im Autoklaven große Mengen metallischen Quecksilbers. Dieses kann nach den vorliegenden Analysen der Salze nur aus seiner organischen Bindung abgespalten worden sein unter gleichzeitiger Reduktion zum Metall. Diese Erscheinung tritt auch auf, wenn man statt metallischen Quecksilbers zur Sulfierung Quecksilbersalze verwendet, ist also ein sicherer Beweis, daß das Quecksilber als Salz in organischer Bindung vorliegt.

Coppens[2]) hat die Anwesenheit einer quecksilberorganischen Verbindung in einer Lösung von Quecksilber und Anthrachinon in Schwefelsäure wahrscheinlich gemacht. Bisher ist es aber noch nicht gelungen, eine solche Verbindung zu isolieren.

Alle von mir in dieser Richtung unternommenen Versuche verliefen ergebnislos. Die Herstellung einer Quecksilberverbindung aus der Anthrachinonsulfinsäure, wie es Coppens

---

[1]) Ber. 54, 2079 (1920). [2]) Vgl. Anm. 3, S. 227.

tut, hat so lange keinen Wert, als es nicht gelingt, die Identität mit der beim Lösen von Anthrachinon und Quecksilber in Monohydrat oder Oleum entstehenden Quecksilberverbindung zu beweisen oder sie wenigstens in diese überzuführen. Daß dieser Komplex α-Sulfierung bewirkt, ist klar, da Quecksilber in jeder Form α-Sulfierung bewirkt. Es wurde auch bei keinem der Versuche eine auffallende Färbung beobachtet, die auf eine Molekülverbindung hätte schließen lassen.

Coppens weist in seiner Arbeit über die Wirkungsweise des Quecksilbers darauf hin, daß das Quecksilber zum größten Teil im Rückchinon der α-Monosulfierung in organischer Form gebunden vorliegt. Im Vorhergehenden habe ich die quantitativen Verhältnisse, die hierbei auftreten, klargestellt.

In diesem Zusammenhange sei noch auf eine andere interessante Tatsache aufmerksam gemacht, die weitere Rückschlüsse auf die Wirkungsweise des Quecksilbers zuläßt. Bekanntlich gibt ein Rückchinon von der α-Monosulfierung ohne weiteren Zusatz von Quecksilber bei neuerlicher Sulfierung wieder α-Sulfosäure. Allerdings entsteht auch immer eine mehr oder weniger große Menge β-Sulfosäure. Dies alles ist weiter nicht verwunderlich. Ich fand aber, daß, wenn man ein solches Rückanthrachinon von der α-Monosulfierung unter neuerlichem Zusatz von Quecksilber sulfiert, die Monosulfierung ganz anders verläuft als mit reinem Anthrachinon. Aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen ist zu erkennen, daß die Monosulfierung und der Umsatz auf Kosten der Disulfierung zurückgedrängt werden.

Eine Erklärung für diese Tatsache gibt die Überlegung, daß das Quecksilber entweder an zwei α-Stellungen eines Moleküls gebunden vorliegt, so daß sofort Disulfierung eintritt, oder daß die α-Sulfierung in etwas anderer Weise vor sich geht als über α-quecksilberorganische Verbindungen, eventuell so, daß diese Verbindungen zwar in der angedeuteten Form entstehen, jedoch die Sulfierung nicht unter Ersatz des anorganischen Restes durch SO_3 vor sich geht, sondern in aufgelockerter 5- oder 8-Stellung erfolgt und dann erst Ersatz des Quecksilberrestes durch SO_3 eintritt.

Daß nicht das neuerlich zugesetzte Quecksilber Ursache dieser Erscheinung ist, zeigt der Umstand, daß eine Erhöhung

der Quecksilbermenge über 1% ohne Einfluß auf den Gang der α-Sulfierung von reinem Anthrachinon ist. Unter diesen Umständen war es von Interesse, Anthrachinon mit Quecksilber in Monohydrat einige Zeit bei 100° C zu rühren und dann durch Zugabe von SO_3 in Form von Anhydrid die Sulfierungskonzentration herzustellen. Auch hierbei zeigte sich die vorher erwähnte Erscheinung, daß Umsatz und Monosulfierung zugunsten der Disulfierung zurückgedrängt werden. Es liegt also auch in diesem Falle eine in 1,5- und 1,8-Stellung aufgelockerte Form des Anthrachinons vor.

Wäre die Annahme von Anderau richtig, daß das Quecksilber als Komponente einer Art Oxoniumverbindung an den CO-Gruppen vorliegt, dann wäre wohl eher Sulfierung in 1,4-Stellung zu erwarten, da bei Änderung der Bindungsverhältnisse im Anthrahydrochinonkern stets die 1,4-Stellung aufgelockert wird. Es besteht allerdings noch die Möglichkeit, daß diese 1,4-Sulfierung aus unbekannten Gründen sehr schwierig vor sich geht, wie ja überhaupt die 1,4-Stellung im Anthrachinon eine besondere Stellung einnimmt, sogar in färberischer Beziehung, da alle 1,4-Abkömmlinge besonders tiefe Farbe und gute Affinität zur Faser aufweisen. In diesem Falle müßte man sich die erleichterte 1,5-Disulfierung so vorstellen, daß an beiden CO-Gruppen durch Oxoniumbindung die benachbarten α-Stellungen aufgelockert werden, wobei die Bildung von 1,5-Säure sehr leicht, die Bildung der 1,4-Säure sehr erschwert ist. Es ist ja auch nicht möglich, 1,4-Dinitroanthrachinon durch direkte Nitrierung zu erhalten. Gegen diese Annahme spricht wieder die Bildung der 1,8-Säure, für welche diese Überlegung nicht zutrifft.

Ich habe versucht, die 1,4-Disulfosäure auf anderem Wege herzustellen, um die Existenzfähigkeit dieser Säure überhaupt nachzuweisen.

Noch aus einem anderen Grunde kann die Annahme von Anderau nicht richtig sein. Wie schon vorher erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure, Nitrit und Quecksilber Chinizarin, wobei also die 1,4-Stellung aufgelockert ist. Außerdem aber müßte es möglich sein, durch Sulfierung der Molekülverbindung von Anthrachinon mit Antimontribromid, die dieselbe Konstitution wie die Anderausche Quecksilber-

verbindung hätte, α-Sulfierung zu erhalten. Alle in dieser Richtung unternommenen Versuche verliefen ergebnislos.

Und noch ein dritter Grund spricht gegen die Annahme von Anderau. Sulfate sind im allgemeinen zur Bildung von Molekülverbindungen nicht befähigt, da in ihnen das Restfeld zu klein ist. Das Quecksilber aber liegt, in welcher Form immer man es in die Reaktion bringt, als Sulfat vor.

Verwendet man ein quecksilberhaltiges Rückanthrachinon unter weiterem Zusatz von Quecksilber für eine α-Disulfierung, erhält man ganz normale Ausbeuten. Auch das Verhältnis der 1,5- zur 1,8-Disulfosäure fand ich unverändert. Es scheint als ob das Quecksilber in einer Form im Rückanthrachinon gebunden vorliegen würde, welche die Disulfierung besonders erleichtert.

Für technische Zwecke ist aus diesen Erscheinungen zu entnehmen, daß ein Rückchinon von der α-Monosulfierung nur noch für die α-Disulfierung verwendbar ist, auf keinen Fall aber für die α-Monosulfierung. Auch für eine β-Sulfierung ist es unbrauchbar, da infolge seines Quecksilbergehaltes stets erhebliche Mengen α-Sulfosäuren entstehen.

Auf Grund der Ergebnisse aller Versuche muß man annehmen, daß die Sulfierung des Anthrachinons in α-Stellung unter dem Einfluß von Quecksilber in der Weise verläuft, daß sich Quecksilbersulfat an eine α-Stellung in Form einer quecksilberorganischen Verbindung anlagert. Diese Verbindung wird im weiteren Verlaufe unter Ersatz des Quecksilbersalzrestes durch SO_3 zerlegt.

Die Disulfierung liefert auch einen Beweis dafür, daß die α-Sulfierung über eine quecksilberorganische Verbindung als Zwischenstufe verläuft. Sulfiert man nämlich eine möglichst von Quecksilber befreite α-Monosulfosäure ohne Zusatz von Quecksilber weiter, so erhält man in der Hauptsache 1,6- und 1,7-Disulfosäuren. Es ist also durch die Sulfierung in α-Stellung keine Auflockerung der beiden heteronuklearen α-Stellungen eingetreten, da sonst 1,5- bzw. 1,8-Anthrachinonsulfosäuren entstehen müßten. Es ist eben mit dem Molekül im Verhältnis zum Anthrachinon nichts geschehen, so daß die Weitersulfierung in β-Stellung und zwar in den beiden möglichen Stellungen 6 und 7 erfolgt.

Sulfiert man jedoch α-Monosulfosäure unter Zusatz von Quecksilber weiter, so erhält man die 1,5- und 1,8-Disulfosäuren, da nun neuerlich in α-Stellung die Bildung einer quecksilberorganischen Verbindung erfolgt. Auch bei der Weitersulfierung von β-Monosulfosäure unter Zusatz von Quecksilber erhält man in der Hauptsache 1,6- und 1,7-Disulfosäuren.

An dieser Stelle sei auch darauf verwiesen, daß die Angaben der D.R.P. 202398 und 170329, wonach man beim Arbeiten mit grobkörnigem Merkurisulfat aus Anthrachinon direkt hauptsächlich 1,6- und 1,7-Disulfosäure erhält, nicht ohne weiteres zutreffen. Man muß sich diese Sulfierung so vorstellen, daß infolge der Grobkörnigkeit des Merkurisulfates zuerst keine Lösung desselben erfolgt und daher β-Sulfosäure gebildet wird, die dann in Gegenwart des inzwischen gelösten Quecksilbers in α-Stellung zu 1,6- und 1,7-Disulfosäure weitersulfiert wird. Die beiden genannten Patente sind lediglich Deckungspatente ohne praktischen Wert, da man nur mit ausgesuchtem Merkurisulfat von ziemlicher Größe und Gleichmäßigkeit annähernd übereinstimmende Ergebnisse erzielt. Man hat die Reaktion nicht in der Hand und erhält stets wechselnde Gemische von α–α-, α–β- und β–β-Disulfosäuren, die nicht zu trennen sind.

Da es langwieriger Arbeit bedarf, um die α-Sulfosäuren vom Quecksilber zu befreien, muß man bei der Weitersulfierung ohne Zusatz von Quecksilber sich durch Analyse überzeugen, daß tatsächlich das Quecksilber entfernt ist, da man sonst ein unrichtiges Ergebnis erhält. Die Anwesenheit von Quecksilber im α-Salz dürfte auch die Ursache zur falschen Beobachtung von Roux und Martinet gewesen sein, daß sich α-Sulfosäure in β-Sulfosäure umlagert.

Man kann nach dem Vorhergesagten die Frage nach der Wirkungsweise des Quecksilbers als endgültig geklärt ansehen, trotzdem die Darstellung dieser Quecksilber–Anthrachinonverbindung nicht gelungen ist.

Versuche: Die Analysen wurden nach den Angaben von Bauer bzw. von Coppens vorgenommen, indem 2 g des Anthrachinons oder Sulfonates mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd behandelt wurden, bis die Lösung fast farblos geworden war, dann mit Ammoniak alkalisch gekocht und das

Quecksilber mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt wurde. Die gefundene Menge Sulfid wurde auf den Gesamtansatz an Quecksilber umgerechnet, die Werte sind im Folgenden angegeben.

Die Mutterlauge wurde nach dem Filtrieren des Rückchinons verdünnt und das Quecksilber durch Fällen mit Schwefelwasserstoff bestimmt. Bei den Monosulfierungen wurde nur eine Dunkelfärbung der Laugen, aber keine Abscheidung beobachtet.

Ansatz der Sulfierungen: 100 g Anthrachinon, 1 g Quecksilber.

Monosulfierungen:

Nr.	Mutterlauge vom Rückchinon	Rückanthrachinon			Silbersalz
		kalt gewaschen	heiß gewaschen	sauer ausgekocht	
		g HgS = %	g HgS = %	g HgS = %	g HgS = %
1	Dunkelfärbung	0,915 = 82,8	0,887 = 80,3	0,898 = 81,3	0,0696 = 6,3
2	„	0,935 = 84,6	0,941 = 85,2	0,910 = 82,4	0,0519 = 4,7
3	„	0,881 = 79,7	0,887 = 80,3	0,888 = 80,4	0,0618 = 5,6

Disulfierungen:

Nr.	Mutterlauge n. dem Aussalzen	1,5 Salz	1,8 Salz	Restsalz
	g HgS = %	g HgS = %	g HgS = %	g HgS = %
4	0,0743 = 6,4	0,4792 = 41,3	0,2482 = 21,4	0,0708 = 6,1
5	0,0569 = 4,9	0,4499 = 38,8	0,2749 = 23,7	0,0441 = 3,8

Versuche zur Sulfierungsgeschwindigkeit. Die Versuche wurden nach der Normalvorschrift für die α-Monosulfierung gemacht. Ansatz: 208 g Anthrachinon, 100% d. Th. SO_3, Temp. = 140° C (vgl. Fig. 21, S. 228).

Versuche zur Feststellung des Einflusses der Quecksilberkonzentration. Die Versuche wurden wie die vorhergehenden, jedoch mit 110% d. Th. SO_3 gemacht (vgl. Fig. 23, S. 229).

Versuch 68. 104 g Anthrachinon werden, wie bei der α-Monosulfierung beschrieben, sulfiert, hierauf wird auf 220° C aufgeheizt und 6 Stunden gehalten. Die Aufarbeitung erfolgt normal.

Erhalten wurden

26,4 g Rückchinon, Umsatz = 74,6 %
72,6 g 2-sulfosaures K. = 59,7 %
11,8 g 1-sulfosaures K. = 9,7 %

Zur Verwendung gelangte ein Rückanthrachinon von einer α-Monosulfierung, das einen Gehalt von 0,63 % Quecksilber hatte. Diesem Anthrachinon wurden weitere 0,4 % Quecksilber zugesetzt und je 208 g dieses Anthrachinons mit 110 % d. Th. SO_3 25 prozent. bei 140° C behandelt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der α-Monosulfierung beschrieben.

Nr.	Rückchinon g	Umsatz %	1-Säure g = %	2-Säure g = %	Disulfonate g = %	Verlust %
1	78,8	62,1	126,3 = 62,4	2,6 = 1,3	92,2 = 33,4	2,9
2	79,4	61,8	129,1 = 64,2	2,8 = 1,4	85,7 = 31,3	3,1
3	79,6	61,7	127,9 = 63,5	2,2 = 1,1	89,0 = 32,5	2,9

100 g Reinanthrachinon wurden mit 1 g Quecksilber und 90 g Monohydrat 6 Stunden bei 110° C gerührt, hierauf 32 g SO_3 als Anhydrid zugesetzt und behandelt wie vorher.

Nr.	Rückchinon g	Umsatz %	1-Säure g = %	2-Säure g = %	Disulfonate g = %	Verlust %
4	35,2	64,8	63,4 = 62,5	1,4 = 1,4	45,2 = 32,7	3,4
5	34,3	65,7	64,4 = 61,6	1,3 = 1,2	47,8 = 34,1	3,1

104 g Rückanthrachinon mit einem Quecksilbergehalt von 0,60 % wurden wie Versuch 15 der α-Disulfierung behandelt.

Nr.	1,5-Disulfosäure g = %	1,8-Disulfosäure g = %	Restsäuren ber. %
6	107,0 = 48,3	58,3 = 26,3	25,4
7	106,1 = 47,8	59,6 = 26,9	25,3
8	107,9 = 48,6	58,9 = 26,6	24,8

Sulfierung von α-Monosulfosäure

100 g α-Monosulfosäure, die nur noch Spuren von Quecksilber bei der quantitativen Analyse zeigt, wurde mit 110 % d. Th. SO_3 40 prozent., wie bei der α-Disulfierung beschrieben, behandelt.

Nr.	α-β-Disulfosäuren g Silbersalz = % d. Th.	α-α-Disulfosäuren g Anthrachinon = % d. Th.
1	70,2 = 81,5	6,9 = 12,0
2	67,8 = 78,8	6,2 = 10,8
3	69,1 = 80,3	5,9 = 10,2

Wie vorher wurden 100 g α-Monosulfosäure, jedoch unter Zusatz von 1% Quecksilber, sulfiert.

Nr.	α-β-Disulfosäuren g Silbersalz = % d. Th.	α-α-Disulfosäuren g Anthrachinon = % d. Th.
4	13,6 = 15,8	47,6 = 82,3
5	12,3 = 14,3	46,9 = 81,2
6	13,9 = 16,2	46,2 = 80,0

100 g β-Monosulfosäure wurden wie vorher unter Zusatz von 1% Quecksilber sulfiert.

Nr.	α-β-Disulfosäuren g Silbersalz = % d. Th.	α-α-Disulfosäuren g Anthrachinon = % d. Th.
7	59,6 = 69,2	9,7 = 16,8
8	58,8 = 68,3	10,6 = 18,3

Katalyse bei der Anthrachinonsulfierung

Die Wirkung des ausgesprochenen Sulfierungskatalysators bei der Anthrachinonsulfierung, des Quecksilbers, wurde im Vorhergehenden eingehend erörtert. Hier sollen nun Versuche besprochen werden, die unter Zusatz der verschiedensten Metalle oder ihrer Salze vorgenommen wurden. Die hierbei zur Verwendung gekommenen Metalle wurden in Mengen von 1% des angewandten Anthrachinons zugesetzt, da es sich darum handelte, eventuelle katalytische Wirkungen festzustellen.

In der Literatur sind als Katalysatoren bei der Anthrachinonsulfierung außer Quecksilber nur noch Vanadinsalze genannt. Thümmler[1]) erklärt die Wirkung der Vanadinsalze als Reaktionsbeschleuniger und behauptet, bei Zusatz von Vanadinsulfat keine Anthrachinonverluste zu haben, während man sonst 20% Verluste hat. Eine ortsbestimmende Wirkung des Vanadins stellte er nicht fest.

[1]) D. R. P. 214156; Friedländer 9, 670.

Beim Nacharbeiten der im Patent angegebenen Vorschrift erwies es sich als unmöglich, übereinstimmende und brauchbare Ergebnisse zu erzielen, vor allem deshalb, weil bei Verwendung von 60 prozent. Oleum das Sulfierungsgemisch sich sehr schlecht rühren läßt und auch große SO_3-Verluste auftreten. Bei Veränderung der Reaktionsbedingungen wurden die in den Fig. 21 und 22 niedergelegten Ergebnisse erzielt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei der Monosulfierung etwas größer als ohne Zusatz, doch ohne wesentlichen technischen Effekt. Das Verhältnis der Mono- zur Disulfierung wird etwas zuungunsten der Monosulfierung verschoben. Die Disulfierung erfolgt ebenfalls, wie schon Anderau[1]) feststellte, etwas rascher als ohne Vanadinzusatz. Außerdem verschiebt sich das Verhältnis der 2,6- zur 2,7-Säure zugunsten der letzteren. Dagegen konnte die Angabe von Anderau, daß viel mehr (es sind aber nirgends Zahlen angegeben) Oxysulfosäuren entstehen, nicht bestätigt werden.

Als Ergebnis der Versuche unter Zusatz von Vanadinsulfat läßt sich sagen, daß eine nennenswerte Änderung der Sulfierungsergebnisse nicht zu erzielen ist.

Dasselbe muß von allen im Folgenden genannten Zusätzen gesagt werden. Es ist mir mit keinem dieser Zusätze gelungen, anders substituierte Sulfosäuren oder in anderen Mengenverhältnissen entstehende Sulfosäuren festzustellen.

Versuche. Zusatz: Vanadinsulfat. Ansatz: 104 g Anthrachinon, 100% d. Th. SO_3 20 prozent.; Dauer des Aufheizens 1 Stunde; Temperatur = 140° C. 0,2% des A'ons Vanadinsulfat (vgl. Fig. 21, S. 228).

Versuche zur Disulfierung. Ansatz: 104 g Anthrachinon, 0,5% Vanadinsulfat; sonst wie die β-Disulfierung (vgl. Fig. 22, S. 228).

Verschiedene Zusätze. Alle Versuche wurden nach der Normalvorschrift für die β-Monosulfierung mit 100 g Anthrachinon durchgeführt. Die erhaltenen Monosulfonate wurden durch Überführen in Chloranthrachinon in allen Fällen als Silbersalz identifiziert.

---

[1]) A. a. O.

Nr.	Zusatz	Umsatz	Silbersalz g = % d. Th.
1	Pb	60,9	64,4 = 71,0
2	Ag	60,5	63,6 = 70,6
3	Bi	59,0	62,5 = 71,1
4	Cd	61,5	63,9 = 69,8
5	Cu	60,5	63,3 = 70,2
6	As	58,8	61,3 = 70,0
7	Sb	60,6	64,2 = 71,1
8	Sn	58,5	61,2 = 70,2
9	Fe	60,9	64,4 = 71,0
10	Co	58,1	60,3 = 69,6
11	Ni	60,3	62,9 = 70,0
12	Al	61,0	64,6 = 71,1
13	Cr	58,5	60,7 = 69,6
14	Mn	59,0	61,7 = 70,2
15	Zn	60,0	61,3 = 68,6
16	Ce	61,1	63,7 = 70,0
17	La	58,5	61,5 = 70,6
18	Wo	60,6	62,0 = 68,6
19	Ti	60,5	63,2 = 70,1
20	B_2O_3	58,1	60,7 = 70,1

Von allen genannten Stoffen wurde 1% vom Anthrachinongewicht zugesetzt. Zur Verwendung kamen die wasserfreien Sulfate.

VI. Mitteilung

Der Einfluß von Verunreinigungen des Anthrachinons bei der Sulfierung

Zusätze bei der Anthrachinonsulfierung

Vorweggenommen sei, daß unter Zusätzen bei der Anthrachinonsulfierung Stoffe verstanden sind, die nicht katalytisch wirksam sind, sondern durch ihre Anwesenheit indirekt das Sulfierungsergebnis verändern. An zahlreichen Stellen der Literatur wird[1]) darauf hingewiesen, daß die Gegenwart von Methylanthrachinon, Paraffinen, Anthracen und anderen organischen Produkten sich sehr schädlich bei der Alizarinherstellung bemerkbar macht. An keiner Stelle der Literatur werden aber hierbei nähere Angaben über diese Wirkung gemacht, lediglich auf schlechte Ausbeuten wird hingewiesen. Es ist

[1]) Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone S. 294; Ullmann, Enzykl. der t. Chem. S. 201, II. Aufl.

nun von größtem technischem Interesse, die Wirkung solcher organischer Zusätze bei der Anthrachinonsulfierung zu studieren. In der Technik ist es bekannt, daß Verunreinigungen organischer Natur Ursache geringerer Ausbeuten, vor allem bei der β-Monosulfierung, sind. Ich habe daher den schädlichen Einfluß organischer Verunreinigungen bei der β-Monosulfierung untersucht.

Zur Verwendung kamen die im Anthrachinon bei nicht genügender Reinigung vorhandenen β-Methylanthrachinon, Paraffine, Anthracen, Carbazol und Di-Anthron. Weiter wurde noch als leicht oxydierbarer Stoff Rohrzucker zugesetzt.

1. β-Methylanthrachinon. Viele Anthracene, vor allem solche englischer Herkunft, enthalten beträchtliche Mengen an β-Methylanthracen, das im Laufe der Verarbeitung infolge seiner dem Anthracen ähnlichen Eigenschaften nur schwer zu entfernen ist. Bei der Reinigung technischen Rohanthracens mittels organischer Lösungsmittel ist es nur bei Einhaltung entsprechender Vorsichtsmaßregeln möglich, das β-Methylanthracen zu entfernen. Es kommt daher häufig genug in technischem Reinanthracen in Mengen bis zu 2% vor. Bei der Oxydation des Anthracens mittels Chromsäure wird auch das β-Methylanthracen zum β-Methylanthrachinon oxydiert, das wiederum infolge seiner dem Anthrachinon ähnlichen Eigenschaften schwer zu entfernen ist. Dies ist die Ursache, daß auch im gereinigten Anthrachinon, wie es für die Sulfierung verwendet wird, hie und da β-Methylanthrachinon bis zu 1,5% vorkommt und dann Anlaß zu Störungen im Betriebe gibt.

Es wurde β-Methylanthrachinon unter den Bedingungen der β-Anthrachinon-mono- und -disulfierung sulfiert und hierbei festgestellt, daß bei diesen Bedingungen Produkte erhalten werden, die bedeutend ungünstigere Eigenschaften zeigen als die entsprechenden Anthrachinonsulfosäuren.

Ferner habe ich Versuche gemacht, um festzustellen, welchen Einfluß Zusätze bestimmter, in technischen Grenzen möglicher Mengen an β-Methylanthrachinon bei der β-Sulfierung des Anthrachinons haben. Hierbei wurde die Feststellung gemacht, daß bereits der Zusatz von 1% β-Methylanthrachinon die Ausbeute an isolierbaren Salzen herabsetzt, ganz abgesehen davon, daß auch die Krystallform, und damit die Filtrierbar-

keit, leidet. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß ein Anthrachinon mit einem Gehalt von 1 % und mehr β-Methylanthrachinon für die Verarbeitung auf β-Anthrachinonsulfosäuren schlecht geeignet ist, wie es ja auch in der Literatur, allerdings ohne Angabe von Zahlenmaterial, mehrfach behauptet wurde. Die Ursache dieser verminderten Brauchbarkeit eines so verunreinigten Anthrachinons scheint nach den vorliegenden Versuchsergebnissen in der löslichkeitserhöhenden Eigenschaft der β-Methylanthrachinonsulfosäuren zu liegen und außerdem in der hierdurch verursachten, für die Filtration ungünstigen, die Krystallisation behindernden Wirkung auf die Anthrachinonsulfonate. Eine tatsächliche Verminderung der Ausbeute an Anthrachinonsulfosäure, d. h. ein abnormal hoher Verlust an Anthrachinon, konnte nicht festgestellt werden.

2. Paraffine. Eine weitere Verunreinigung des technischen Reinanthrachinons sind Paraffine, die entweder aus zum Reinigen verwendeten Lösungsmitteln, z. B. Solventnaphtha, oder aus zur Verschickung verwendeten alten Fässern (vgl. Iljinski in Houben, „Das Anthracen und die Anthrachinone") stammen können.

Versuche unter Zusatz geringer Paraffinmengen zum Anthrachinon ergaben eine beträchtlich herabgesetzte Ausbeute. Die Wirkung ist aber, im Gegensatz zu den Erfahrungen mit β-Methylanthrachinonzusatz, eine grundsätzlich andere. Es tritt hier eine Verminderung des Umsatzes und damit eine Verminderung der gewichtsmäßigen Ausbeute ein, ohne daß aber ein Ausbeuteverlust auf umgesetztes Anthrachinon zu bemerken ist. Durch die Paraffine wird ein Teil des SO_3 verbraucht, der für die Sulfierung verloren geht. Der wirtschaftliche Schaden kann bei der technischen Sulfierung hierdurch bedeutend werden, kann aber durch Zugabe einer entsprechenden Menge SO_3 bei den nächsten Operationen vermieden werden, während dies bei Verunreinigung durch β-Methylanthrachinon unmöglich ist.

3. Anthracen. Die Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon wird stets so geleitet, daß noch gewisse, allerdings möglichst geringe Mengen Anthracen vorhanden sind. Dies hat seinen Grund darin, daß beim vollständigen Oxydieren des Anthracens schon zu viel vom Anthrachinon zerstört wird.

Das im Rohanthrachinon enthaltene Anthracen wird bei den verschiedenen Reinigungsverfahren entfernt. Einfache Sublimation genügt zu diesem Zwecke allerdings nicht, sondern es muß noch ein Umlösen aus organischen Lösungsmitteln oder ein Behandeln mit Schwefelsäure, die das Anthracen leicht sulfiert, angeschlossen werden. Immerhin kann Anthracen als Verunreinigung des Anthrachinons mit in die Sulfierung gelangen.

Aus den Versuchen, die unter Zusatz verschiedener Mengen Anthracen vorgenommen wurden, ergab sich, daß auch Anthracen, ebenso wie Paraffin und Methylanthrachinon, die Ausbeute herabsetzt. Die Wirkung ist die gleiche, wie die der Paraffine, nämlich ein Verbrauchen von SO_3 und hierdurch ein Sinken des Umsatzes. Es gilt hier das Gleiche wie das beim Paraffin Gesagte: Größere wirtschaftliche Schäden können durch Zugabe von mehr SO_3 zum Ansatz verhindert werden.

4. Carbazol und Dianthron. Beide sind im Rohanthrachinon enthaltene Verunreinigungen, das Carbazol allerdings nur bei nicht ordnungsgemäß verlaufener Oxydation. Beide Verunreinigungen verursachen keine bemerkbare Schädigung der Sulfierung.

5. Rohrzucker. In der Technik macht sich bei der Sulfierung nicht ganz reiner Anthrachinone eine starke SO_2-Entwicklung bemerkbar, die auf weitgehenden Abbau der Verunreinigungen durch Oxydation schließen läßt. Hierbei muß natürlich ebenfalls der Sulfierungsumsatz sinken, da SO_3 für diesen Zweck verbraucht wird. Dies ist tatsächlich der Fall. Als leicht oxydierbarer Stoff wurde Rohrzucker zugesetzt und eine bedeutende Abnahme des Umsatzes festgestellt. Anthrachinonverlust tritt hierbei nicht auf.

6. Technisches Rohanthrachinon. Ein technisches Rohanthrachinon von 96 % Anthrachinongehalt wurde ohne Reinigung der Sulfierung unterworfen. Hierbei habe ich eine sehr bedeutende Herabsetzung des Umsatzes und außerdem, wie beim β-Methylanthrachinon eine krystallisationsverhindernde Wirkung der Verunreinigungen festgestellt. Bei einem normalen Umsatz, wie man ihn bei der Sulfierung von Reinanthrachinon erhält und wie man ihn durch größere SO_3-Mengen auch beim Rohanthrachinon erzielen kann, zeigt sich eine

scheinbar verminderte Ausbeute, die aber durch die geänderten Löslichkeitsverhältnisse nur vorgetäuscht wird.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß in in der Technik bei der β-Monosulfierung geringere als normale Ausbeuten auftreten können, bei denen man auch einen wirklichen Anthrachinonverlust, der größer als der normale von 2—3% ist, annehmen muß. Dieser Verlust an Anthrachinon ist nur beim Arbeiten in Eisen bemerkbar. Ein schlechtes Anthrachinon, das in Eisen eine solche abnormale Ausbeute gibt, gibt bei der Sulfierung in Glas normale Ausbeuten. Es ist also die Anwesenheit von Eisen nötig, um diese geringere Ausbeute, d. h. einen Abbau von Anthrachinon, zu bewirken. Die Anwesenheit von Eisen in Verbindung mit SO_2 scheint die Zerstörung von Anthrachinon katalytisch zu beeinflussen. Jedoch ist auch die chemische Zusammensetzung des Eisens und seine Krystallform von Bedeutung, da solche Anthrachinone nicht immer in Eisen jene niedrigen Ausbeuten ergeben.

Ich habe nun diesen Umstand auf Grund der Ergebnisse vorstehend beschriebener Versuche näher geprüft und glaube, festgestellt zu haben, daß auch hier neben einem geringen Abbau von Anthrachinon keine verminderte Ausbeute vorliegt, d. h. nicht alles fehlende Anthrachinon wirklich fehlt, sondern daß infolge löslichkeitserhöhender Wirkung irgendwelcher Verunreinigungen des Anthrachinons ein solcher Abbau nur vorgetäuscht wird, da Monosulfosäure als Disulfosäure zur Berechnung kommt. Inwieweit im technischen Großmaßstabe die Reaktionen noch anders verlaufen können, läßt sich nach Laboratoriumsversuchen nicht ohne weiteres sagen.

Jedenfalls sieht man aus dem Vorstehenden, daß die Reinheit des Anthrachinons für die Ausbeuten bei der β-Monosulfierung von größter Bedeutung ist. Gerade Verunreinigungen, die großen Schaden bei der technischen Sulfierung anrichten können, werden bei den üblichen Anthrachinonanalysen als Anthrachinon mitbestimmt, da z. B. β-Methylanthrachinon fast dieselben Eigenschaften zeigt wie Anthrachinon, Paraffin aber als bei der Sulfierung unangreifbar wieder mit dem Anthrachinon abgeschieden und gewogen wird. Es ist daher die Auswahl der Reinigungsmethode für das Anthrachinon sowie

peinliches Arbeiten im Betriebe von größter technischer Bedeutung.

Versuche: Die Versuche wurden genau nach den bei der β-Monosulfierung gemachten Angaben durchgeführt. Die Aufarbeitung einzelner Operationen erfolgte etwas anders, was dann jeweils vermerkt wird.

Sulfierung des β-Methylanthrachinons nach den Bedingungen von Versuch Nr. 7 der β-Monosulfierung
(In der Klammer die Werte des Versuchs Nr. 7).

Ansatz 111 g.	Rückanthrachinon .	17,4 %	(36,4 %)
	Umsatz	82,6 %	(63,6 %)
	Monosulfonat . . .	45,7 %	(70,8 %)

Das monosulfosaure Salz kam erst nach 48stündigem Stehen in schleimiger, sehr schlecht filtrierbarer Form aus der Lösung heraus. Die Mutterlaugen wurden nicht weiter untersucht, doch enthalten sie sicher noch beträchtliche Mengen Monosulfosäure.

Versuche unter Zusatz von β-Methylanthrachinon:
Ansatz 104 g Anthrachinon

Nr.	2-Methyl-a'on %	Umsatz %	Silbersalz g = %	Disulfonate g = %	Chloroxy- %	Verlust %
7	0,0	63,6	69,9 = 70,8	34,8 = 26,6	1,5	1,1
1	0,5	63,5	68,6 = 69,7	= normal, nicht weiter untersucht		
2	1,0	64,3	59,0 = 59,9	38,5 = 29,3	2,3	8,5
3	1,0	65,8	58,3 = 57,2	41,5 = 30,6	1,7	10,5
4	2,0	63,6	51,4 = 52,2	46,1 = 35,2	2,6	10,0

Es ist also ein Verlust von ungefähr 10 % Anthrachinon eingetreten. Diese 10 % fehlen als Silbersalz. Zur Kontrolle wurden die Disulfonate mit Ätzkali verschmolzen. Die erhaltene Alizarinmarke, die ungefähr einem technischen Alizarin Rotstich entsprechen soll, war bei den Versuchen 1, 3 und 4 viel blauer und enthielt nach Musterung 20—30 % Alizarinrot B. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß bei der Ätzkalischmelze aus den Disulfosäuren nur Anthrapurpurin und Flavopurpurin entstehen können, die beide bedeutend gelbstichigere Färbungen als das Alizarin und die erhaltenen Farbstoffe geben, kann nur eine Mischung mit Alizarin vorliegen,

das wieder nur aus Silbersalz entstanden sein kann. Unter Annahme der aus der Färbung errechneten Mengen Silbersalz in den Disulfosäuren ergibt sich nachstehende Bilanz:

Nr.	Silbersalz g = %	Disulfonate g = %	Chloroxyaon %	Summe %	Verlust %	Alizarin B %
4	51,4 + 13,9 = 66,3	32,2 = 24,6	2,6	93,5	6,5	30
2	59,0 + 7,7 = 67,6	30,7 = 23,4	2,3	93,3	6,7	20
3	58,3 + 10,4 = 67,4	31,1 = 23,0	1,7	92,1	7,9	25

Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeit einer Gehaltsbestimmung aus der Färbung und Kalischmelze ist immerhin zu ersehen, daß beträchtliche Mengen an Monosulfosäure vorhanden sind. Es wurde daher nach einer Methode gesucht, die Monosulfosäure direkt nachzuweisen.

Die Chlorierung der Anthrachinondisulfosäuren verläuft so, daß zuerst eine Chlorsulfosäure entsteht, die erst im weiteren Verlauf zum Dichloranthrachinon weiterchloriert wird. Diese zweite Stufe der Chlorierung verläuft nun wohl infolge der schwereren Löslichkeit der Chlorsulfosäure, besonders bei den β-β-Disulfosäuren, bedeutend langsamer. Ich habe daher versucht, mit einem Unterschuß an Chlor eventuell vorhandene Monosulfosäure zu chlorieren, die Disulfosäuren aber nur bis zur Chlorsulfosäure, die dann durch Auskochen mit Wasser entfernt werden können. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse bei der Kalischmelze wurde ein durchschnittlicher Gehalt von 30, 20 und 25% Monosulfosäure angenommen. Sodann wurden die Erfahrungen bei der Herstellung der Chloranthrachinone aus Sulfosäuren dahingehend verwertet, daß eine Spur Eisen bei der Chlorierung zugesetzt wurde. Diese Überlegungen erwiesen sich als zutreffend. Es wurde reines β-Chloranthrachinon erhalten, das durch Mischschmelzpunkt einwandfrei identifiziert werden konnte.

Nr.	β-Chloraon g = %	Schmp.	Mischschmp. 2	Ausbeute %	Summe %	Verlust %
4	12,5 = 16,3	209/10	209/10	52,2 + 16,3 + 2,6 + 23,0	94,1	5,9
2	7,5 = 9,8	209	209/10	59,9 + 9,8 + 2,3 + 22,2	94,2	5,8
3	11,5 = 14,3	209/10	209/10	57,2 + 14,3 + 1,7 + 20,6	93,8	6,2

Auch hier ist natürlich die Bestimmungsmethode nicht absolut genau. Doch ist mit größter Deutlichkeit zu sehen, daß der Verlust an Anthrachinon sich nur wenig über den üblichen Beträgen bewegt. Jedenfalls ist die Ausbeute an β-Monosulfosäure vorhanden.

Paraffine. Die Versuche wurden wie bei der β-Monosulfierung beschrieben durchgeführt. Zu 104 g Anthrachinon wurden 0,5, 1,0 und 1,5% technische Paraffine zugesetzt.

Nr.	Paraffine %	Umsatz %	Silbersalz g = %	Disulfonate g = %	Summe %	Fehlt %
7	0,0	63,6	69,9 = 70,8	34,9 = 26,6	97,4	2,6
5	0,5	45,3	50,0 = 71,2	21,9 = 23,5	94,7	5,3
6	1,0	40,1	42,7 = 68,6	23,1 = 28,0	96,6	3,4
8	1,5	31,6	33,6 = 68,7	18,4 = 27,9	96,6	3,4
	Die beiden folgenden Versuche wurden mit 130 und 150% d. Th. SO_3, sonst wie Versuch 6 durchgeführt.					
9	1,0	59,6	63,8 = 69,2	30,3 = 24,7	93,9	6,1 = 130
10	1,0	65,3	70,8 = 69,8	34,2 = 25,4	95,2	4,8 = 150

Anthracen. Die Versuche wurden genau wie die unter Paraffinzusatz durchgeführt, Ansatz 100 g Anthrachinon 100%ig.

Nr.	Anthracen %	Umsatz %	Silbersalz g = %	Disulfonate g = %	Summe %	Fehlt %
7	0,0	63,6	69,9 = 70,8	34,9 = 26,6	97,4	2,6
11	0,5	55,4	58,8 = 71,2	26,2 = 23,9	95,1	4,9
12	1,0	40,7	42,2 = 69,6	19,8 = 24,7	94,3	5,7
13	1,5	33,9	35,5 = 70,3	16,7 = 24,9	95,2	4,8
	Bei Verwendung von 130 bzw. 150% d. Th. SO_3.					
14	1,0	60,3	63,5 = 70,6	29,7 = 24,9	95,5	4,5 = 130
15	1,0	64,9	67,4 = 69,7	33,9 = 26,4	96,1	3,9 = 150

Carbazol (C) und Dianthron (D): Die Versuche wurden ebenso durchgeführt wie die mit Paraffinansatz.

Nr.	Zusatz %	Umsatz %	Silbersalz g = %	Disulfonate g = %	Summe %	Fehlt %
7	0,0	63,6	69,9 = 70,8	34,9 = 26,6	97,4	2,6
16	1,0 C	62,4	65,1 = 70,1	31,5 = 25,5	95,6	4,4
17	2,0 C	64,1	66,7 = 69,7	33,5 = 26,4	96,1	3,9
18	1,0 D	63,9	68,0 = 71,4	31,4 = 24,8	96,2	3,8
19	2,0 D	62,4	65,4 = 70,3	31,0 = 25,1	95,4	4,6

Rohrzucker: wie vorher.

Nr.	Zusatz %	Umsatz %	Silbersalz g = %	Disulfonate g = %	Summe %	Fehlt %
20	1,0	51,4	52,6 = 68,7	27,4 = 26,9	95,6	4,4
21	2,0	36,2	37,9 = 70,2	18,9 = 26,4	96,6	3,6

Rohanthrachinon: Es wurde ein technisches Rohanthrachinon von 96,4% Gehalt mit verschiedenen Mengen Oleum 20 prozent. sulfiert. Ansatz 100 g.

Nr.	SO_3 % d. Th.	Rückchinon g	Umsatz %	Silbersalz g = %	Disulfonate g = %	Ausbeute %	Verlust %
22	100	47,7	52,3	20,8 = 52,3	17,8 = 33,6	85,9	14,1
23	120	57,7	42,3	37,6 = 59,6	23,6 = 28,2	87,8	12,2
24	150	41,3	58,7	53,7 = 61,4	31,3 = 26,9	88,3	11,7
25	100	49,3	50,7	18,6 = 50,7	17,4 = 35,7	86,4	13,6

Die Disulfonate wurden bei den Versuchen unter Zusatz von β-Methylanthrachinon mit einem Unterschuß an Chlorat in die Chloranthrachinone verwandelt, wobei β-Monochloranthrachinon erhalten wurde. Unter Annahme von durchschnittlich 2% Oxysulfosäuren ergibt sich folgende Bilanz.

Nr.	Silbersalz %	Disulfonate %	Oxysulfos. %	Summe %	Verlust %
22	50,7 + 18,3 = 69,0	21,3	2,0	92,3	7,7
23	52,3 + 15,2 = 67,5	22,4	2,0	91,9	8,1
24	59,6 + 9,4 = 69,0	20,7	2,0	91,7	8,3
25	61,4 + 7,9 = 69,3	21,0	2,0	92,3	7,7

Auch hier ist also die Normalausbeute von ungefähr 70% d. Th. Silbersalz erreicht.

Disulfierung von 2-Methylanthrachinon

100 g β-Methylanthrachinon wurden mit 120% d. Th. SO_3 als 40 prozent. Oleum bei 150° C behandelt, bis 2 Stunden nach eingetretener Wasserlöslichkeit. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Disulfierung beschrieben.

Nr.	2,6-Disulfosäuren g = %	2,7-Disulfosäuren g = %	Restsäuren ber. %
26	58,5 = 30,2	73,4 = 38,2	31,6
27	54,5 = 28,4	73,8 = 38,4	33,2

Aus den vorstehenden Zahlen und aus der Tatsache, daß beträchtliche Mengen von β-Monochloranthrachinon gefunden wurden, die nur aus Monosulfosäure entstanden sein können, ergibt sich, daß die Sulfierung von Rohanthrachinon nicht unter Anthrachinonverlust verläuft, sondern daß infolge der löslichkeitserhöhenden Wirkung der sulfierten oder abgebauten Verunreinigungen große Mengen Monosulfonat in Lösung bleiben, die dann, mit dem Disulfonat abgeschieden und als solches berechnet, einen Anthrachinonverlust vortäuschen.

Da ein Anthrachinonverlust von 8% immer noch zu hoch st, wurde die nach dem Aussalzen der Disulfonate anfallende Mutterlauge von Versuch 23 nach dem Kalken und Umsetzen mit Soda zur Trockne gedampft und die erhaltenen Sulfonate in die Chloranthrachinone übergeführt. Hierbei wurden gefunden: 6,5 g Dichloranthrachinone entsprechend 4,9%, und 2,36 g Chloroxyanthrachinone = 1,9%. Während man bei normalen Mutterlaugen nur ungefähr 1% des Anthrachinons als Dichloranthrachinone findet. Es tritt also auch beim Aussalzen der Disulfonate diese löslichkeitserhöhende Wirkung auf. Bei Berücksichtigung dieses Umstandes fällt der Anthrachinonverlust auf die normale Höhe von 3—4%.

VII. Mitteilung

Der Einfluß anorganischer Sulfate bei der Anthrachinonsulfierung

Der Zusatz von anorganischen Salzen bei Sulfierungen ist oft angewendet worden.[1]) Im D.R.P. 113784 ist die Sulfierung unter Zusatz von Natriumpolysulfat beschrieben. Ich habe die Sulfierung von Anthrachinon bei Gegenwart verschiedener Sulfate untersucht in der Absicht, eine günstigere Monosulfierung zu erhalten als ohne Zusatz. Das Salz sollte die

[1]) Houben, Methoden d. org. Chemie, III. Aufl., Bd. 3, S. 1294.

gebildete Monosulfosäure aussalzen und so der Disulfierung entziehen. Diese Annahme erwies sich als nicht zutreffend.

Das Salz kann auf zwei verschiedene Weisen wirksam sein. Einmal kann das Sulfat aussalzend auf die gebildete Monosulfosäure einwirken, so daß eine Weitersulfierung zur Disulfosäure erschwert ist, zum andern kann infolge der Bildung von Natriumpyrosulfat die Konzentration des freien SO_3 herabgesetzt werden, wodurch eine bevorzugte Bildung von Monosulfosäure unter Herabsetzung des Umsatzes nach den Ergebnissen der β-Monosulfierung zu erwarten ist. Ist die erste Annahme richtig, dann muß ein Austausch des Natriumsulfats gegen Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat oder Calciumsulfat infolge der geringeren Löslichkeit der betreffenden sulfosauren Salze eine Verbesserung des Ausbeuteverhältnisses von Monosulfosäure zu Disulfosäure zugunsten der ersteren eintreten. Aus den nachfolgenden Versuchen ist zu ersehen, daß dies nicht zutrifft. Jedenfalls ist die geringe Verbesserung der Ausbeute an β-Monosulfosäure nicht genügend, um diese Erklärung zuzulassen.

Es bleibt noch die zweite Annahme, daß infolge Bildung von Natriumpyrosulfat die SO_3-Konzentration herabgesetzt und hierdurch die Monosulfierung begünstigt wird. Wenn diese Annahme richtig ist, müssen folgende Beobachtungen zu machen sein. Der Umsatz muß bei Zusatz von Sulfaten unter sonst gleichen Bedingungen sinken, durch größeren SO_3-Überschuß oder höhere Temperatur aber gesteigert werden können, da bei höherer Temperatur der Zerfall von Natriumpyrosulfat in Natriumsulfat und freies SO_3 weiter fortgeschritten sein wird als bei niedriger. Auch wird bei steigender SO_3-Konzentration der Schwellenwert der Sulfierung leichter überschritten werden. Alle vorstehenden Überlegungen konnten durch die Ergebnisse der Versuche bestätigt werden. Die Verhältnisse bei der Sulfierung liegen natürlich in Wirklichkeit nicht so einfach wie die Annahme der Bildung von Natriumpyrosulfat. Wir haben ein Gemisch von Schwefelsäure, freiem SO_3, Natriumsulfat, Natriumpyrosulfat und SO_2 infolge Zerstörung organischer Substanz, das im Gleichgewicht bei Beginn der Reaktion ist, dann aber dauernd Verschiebungen erleidet. Über den jeweiligen Gleichgewichtszustand dieser inhomogenen Mischung läßt sich

ohne weiteres mehr nicht aussagen. Die äußere Wirkung, in diesem Falle die Sulfierungswirkung dieses Gemisches, ist aber so, als ob durch Bildung von Natriumpyrosulfat die SO_3-Konzentration so weit herabgesetzt würde, daß die Monosulfierung zugunsten der Disulfierung in den Vordergrund tritt.

Auch unter Zusatz von Sulfaten konnte die Anthrachinonsulfierung nicht so geleitet werden, daß ausschließlich Monosulfosäure entsteht. Lediglich die Disulfierung kann auf Kosten der Monosulfierung zurückgedrängt werden. Dieser an sich wertvolle technische Effekt wird aber nun leider dadurch wieder aufgehoben, daß beim Steigern des Umsatzes bis zur vollständigen Sulfierung des Anthrachinons die Disulfierung wieder stark in den Vordergrund tritt. In diesem Falle ist also ein technischer Vorteil nicht vorhanden. Sulfiert man jedoch nur so weit, daß die Monosulfosäure in überwiegender Menge entsteht, bleibt noch unsulfiertes Anthrachinon zurück. Da man zur Erzielung einer genügenden Wirkung vom Sulfat mindestens $^1/_2$ Mol auf 1 Mol Anthrachinon verwenden muß, ist beim Verdünnen der Sulfierung mit Wasser bereits soviel Salz vorhanden, daß ein großer Teil des Monosulfonates ausfällt. Bei der Schwerlöslichkeit der Monosulfonate auch in heißem Wasser ist ihre Trennung vom Rückanthrachinon dann derart erschwert, daß das Verfahren für technische Zwecke nicht in Frage kommt. Immerhin ist die Reaktion hinreichend interessant und gibt die Möglichkeit, β-Monosulfosäure im Laboratorium in besserer Ausbeute als nach dem gewöhnlichem Verfahren herzustellen.

Noch eine andere Beobachtung machte ich bei der Aufarbeitung der Sulfierungen mit quantitativem Umsatz, die ebenfalls die Richtigkeit der zweiten Annahme für die Wirksamkeit des Sulfatzusatzes bestätigt. Sulfiert man nämlich unter Zusatz von Sulfaten auf β-Disulfosäuren, so erhält man nur noch Spuren von α,β-Disulfosäuren und Oxysulfosäuren, die vernachlässigt werden können, so daß man praktisch eine quantitative β-Disulfierung vorliegen hat, die auch quantitativ aufgearbeitet werden kann. Nach Abscheiden der 2,6-Disulfosäure kann man die Mutterlauge, die nur noch Spuren 2,6-Disulfosäure enthält, kalken, mit Soda umsetzen und zur Trockne eindampfen, wobei man praktisch reines 2,7-Disulfonat

erhält. Der Schmelzpunkt des daraus hergestellten Dichloranthrachinons liegt nur 6—8° C unter dem theoretischen. Die Oxydationswirkung des SO_3 wird also durch Verkleinerung der Konzentration in diesem Falle, trotz der hohen Temperatur, fast vollständig aufgehoben. Die Qualität der erhaltenen 2,7-Disulfonate wurde durch Überführen in Anthrapurpurin und vergleichende Färbung festgestellt.

Der geringe Unterschied im Sulfierungsergebnis bei Verwendung von Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat und Calciumsulfat statt Natriumsulfat ist vollkommen mit der größeren oder kleineren Dissoziationstendenz der einzelnen Pyrosulfate erklärt, was sich auch darin äußert, daß mit steigendem Umsatz die Ausbeute an Monosulfosäure bei sonst gleichen Bedingungen abnimmt. Die Versuche, die im folgenden zusammengestellt sind, wurden der Übersichtlichkeit wegen in den Figg. 24—30 graphisch dargestellt. Aus diesen Kurvenbildern ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Bei Zusatz von anorganischen Salzen in molaren Mengen bei der Anthrachinon-β-monosulfierung steigt die Ausbeute an Monosulfosäure auf Kosten der Disulfierung.

2. Gleichzeitig sinkt die Sulfierungstendenz und der Umsatz.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt, so daß die Sulfierung in einer Stunde beendet ist.

4. Es ist zur Erzielung des gleichen Umsatzes, wie bei einer Sulfierung ohne Zusatz, eine Steigerung der Temperatur nötig.

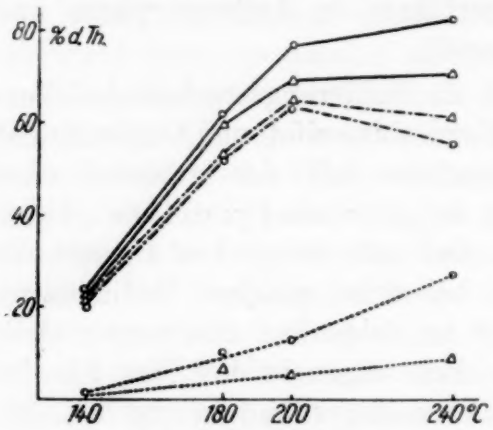
5. Der Wirkung nach geordnet, wird der Umsatz immer kleiner bei Zusatz molarer Mengen Natriumsulfat–Kaliumsulfat–Magnesiumsulfat–Calciumsulfat.

6. Der Wirkung nach geordnet, wird die Ausbeute an Monosulfosäure immer größer bei Zusatz von Natriumsulfat–Kaliumsulfat–Magnesiumsulfat–Calciumsulfat, doch sind die Unterschiede sehr klein.

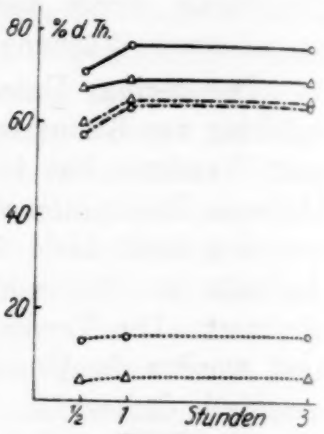
7. Bei steigender SO_3-Menge bis etwa 140% d. Th. wird die Ausbeute an Monosulfosäure immer besser, um von ungefähr 150% d. Th. SO_3 aufwärts infolge starker Disulfierung unter die der normalen Sulfierung zu sinken.

8. Bei vollständiger Disulfierung tritt der Vorteil fast vollständigen Fehlens von α-β-Disulfosäuren und Oxysulfosäuren in Erscheinung.

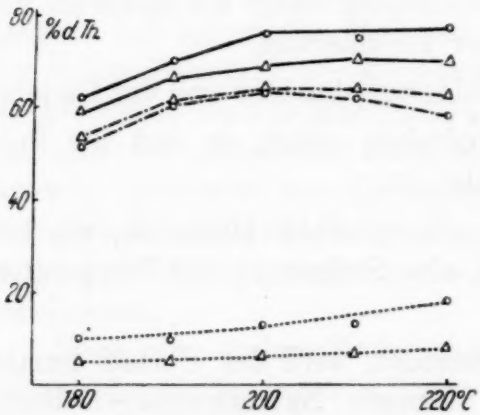
Versuche. Die Versuche wurden in der bei der β-Monosulfierung beschriebenen Apparatur durchgeführt. Vor dem



Temperatureinfluß
Fig. 24



Dauer
Fig. 25



Temperatureinfluß
Fig. 26

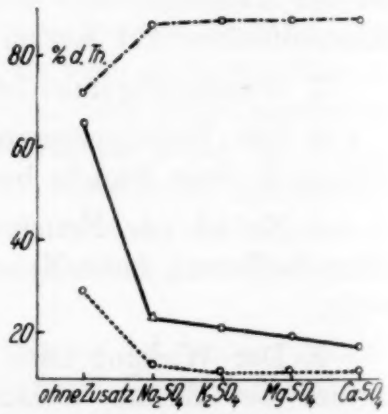
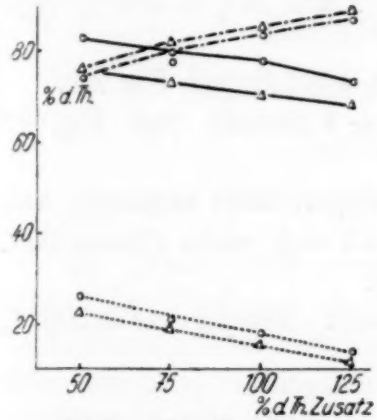


Fig. 27. Wirkung versch. Zusätze bei gleichen Bedingungen 100% d. Th. SO_3; T = 140° C

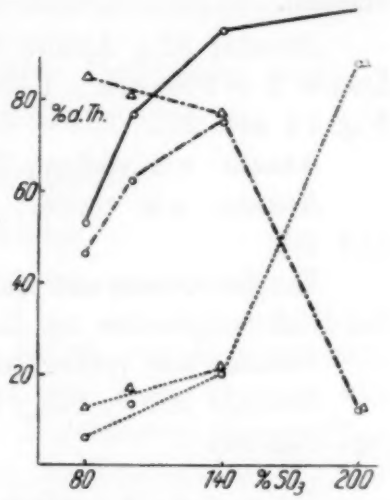
○ ○ ⊙ Na_2SO_4 △ △ △ K_2SO_4 ——— Umsatz
–·–·– Monosulfosäure ····· Disulfosäure

Eintragen des Anthrachinons wurde das scharf getrocknete Salz in das vorgelegte Oleum eingetragen. Nach dem Eintragen des Anthrachinons wurde innerhalb einer Stunde auf Sulfierungstemperatur geheizt und bei dieser, wenn nichts

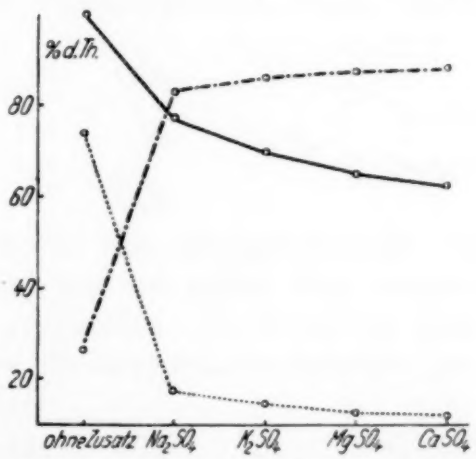
anderes angegeben, 1 Stunde gehalten. Die fertige Sulfierung wurde in 600 ccm Wasser eingerührt, zum Sieden erhitzt und heiß vom Rückanthrachinon abgesaugt. Das Rückchinon wurde mit Wasser ausgekocht, bis keine Sulfosäure mehr im Wasch-



Menge des Zusatzes
1 Mol Sulfat : 2 Mol SO_3 = 100 %
Fig. 28



Ausbeute auf: Umsatz △ △ △
Ansatz ○ ○ ○
Fig. 29



○ ⊙ ○ Na_2SO_4 △ △ △ K_2SO_4 ——— Umsatz
– · – · – Monosulfosäure ····· Disulfosäure
Wirkung verschiedener Zusätze bei gleichen Bedingungen. T = 200° C
Fig. 30

wasser nachweisbar war (Küpprobe). Die vereinigten Filtrate und Waschwässer wurden auf 20° Bé bei 20° C gestellt und mit 50 g Kochsalz bzw. der entsprechenden Menge des als

Zusatz verwendeten Salzes ausgesalzen. Nach 24stündigem Stehen wurde das Silbersalz abfiltriert und im übrigen nach der Vorschrift der β-Monosulfierung aufgearbeitet.

Die Reaktionsbedingungen sind aus den Fig. 24—30 zu ersehen.

Ansatz: 52 g Anthrachinon, 100% d. Th. SO_3 30prozent., Dauer 1 + 1 Stunde. 1 Mol Sulfat: 2 Mol SO_3 = 100% (vgl. Fig. 24 und 26).

Ansatz: wie vorher; Temperatur 140° C (vgl. Fig. 25).

Ansatz: wie vorher; Dauer 1 + 1 Stunde (vgl. Fig. 27 und 28).

Ein Salzzusatz von mehr als 125% ist nicht angängig, weil die Sulfierungsmasse zu dick wird und sich nicht rühren läßt.

Ansatz: wie vorher (vgl. Fig. 29).

Ansatz: 100% SO_3; 100% Zusatz; Temperatur = 200° C (vgl. Fig. 30).

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule in Stuttgart

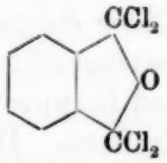
Über Chloride und andere Derivate der Dichlormaleinsäure

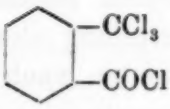
„Kaudersche Tetrachloride"

Von **Ludmila Leder**

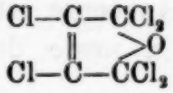
(Eingegangen am 16. April 1931)

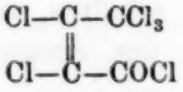
Im Jahre 1885 erschien eine Arbeit von E. Kauder[1]), in der der Verfasser die Herstellung von Tetrachloriden der Dichlormaleinsäure beschreibt. Die Darstellung dieser Chloride, denen nach Angaben Kauders die Bruttoformel C_2Cl_6O zukommt, wurde durch eine Veröffentlichung Vongerichtens[2]) angeregt. Vongerichten hatte die Beobachtung gemacht, das Phthalylchlorid durch Phosphorpentachlorid in zwei tautomere Chloride verwandelt wird, denen folgende Konstitution zukommt:

1. 

2. 

Kauder wollte nun analoge Chloride der aliphatischen Reihe darstellen, und es schien ihm zweckmäßig, von der Bernsteinsäure auszugehen. Er formuliert auch seine Chloride ganz analog den Phthalsäuretetrachloriden als Dichlormaleinsäuretetrachloride:

1. 

2. 

Wegen ihrer interessanten Tautomerieverhältnisse sollten die „Kauderschen Tetrachloride" näher untersucht werden. In erster Linie sollten die Bedingungen erforscht werden, unter

[1]) Kauder, dies. Journ. (2) **31**, 2 (1885).
[2]) Vongerichten, Ber. **13**, 417 (1880).

denen die eine oder die andere Form entsteht bzw. die Bedingungen untersucht werden, unter denen die beiden Formen ineinander übergehen. Ferner war geplant worden, ein etwa bestehendes Tautomeriegleichgewicht nach ähnlichen Methoden zu erforschen, wie dies für die Phthalsäuretetrachloride von E. Ott[1]) ausgeführt worden war.

Kauder stellte die Chloride dar, indem er Succinylchlorid mit Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohr erhitzte. Das von ihm verwendete Succinylchlorid war ein Gemisch von Succinylchlorid und Phosphoroxychlorid, das nach seinen Angaben „etwa 8 g Succinylchlorid in 30 g des Gemisches" enthielt. Bei dem nun folgenden Erhitzen der Einschmelzröhren entstand infolge reichlicher Salzsäuregasbildung so hoher Druck, daß die Röhren größtenteils zertrümmert wurden. Dieser Übelstand mußte natürlich vermieden werden. Es erschien deshalb zweckmäßig, sich eines Ausgangsmaterials zu bedienen, das schon genügend chloriert war, so daß man nur die letzte Operation, den Austausch des Carbonylsauerstoffs gegen Chlor im Einschlußrohr ausführte. Damit wäre Salzsäuregasentwicklung unterbunden und unnötig hoher Druck vermieden.

Als geeignetes Ausgangsmaterial erschien Dichlormaleinsäuredichlorid, das schon von Vandevelde[2]) aus Chlorfumarsäurechlorid durch Behandeln mit Chlor dargestellt wurde.

Die Darstellung des Chlorfumarsäurechlorides geschieht am zweckmäßigsten nach Perkin und Duppa[3]) aus Weinsäure und Phosphorpentachlorid durch Erhitzen. Dieses Verfahren ist jedoch zu kostspielig, da es große Mengen von Phosphorpentachlorid erfordert, wobei die Ausbeute nur gering ist (30%).

Deshalb wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Succinylchlorid wurde mit Chlor in Gegenwart von Eisenpulver bei 145° chloriert, wobei Dichlormaleinsäuredichlorid in Ausbeuten bis zu 81% erhalten wird. Die Ausbeute ist abhängig von der Reinheit des Ausgangsmaterials, sowie des verwendeten Katalysators.

Das auf diesem Wege dargestellte, sehr reine Dichlor-

---

[1]) E. Ott, Ber. **55**, 2108 (1922).

[2]) Vandevelde, Chem. Zentralbl. **1900**, I, 404.

[3]) Perkin u. Duppa, Ann. Chem. **115**, 105 (1860); vgl. hierzu Walden, Ber. **26**, 212 (1893).

maleinsäuredichlorid wurde nun mit Phosphorpentachlorid im Bombenrohr auf 230° erhitzt. Es zeigte sich nun, daß keine „Tetrachloride" gebildet werden, sondern es wurde stets entweder noch unverändertes Ausgangsmaterial neben Hexachloräthan, oder aber ausschließlich Hexachloräthan erhalten. Diese Beobachtung ist um so interessanter, als schon Zincke[1]) gelegentlich einer Chlorierung eines cyclischen Diketons von der Bruttoformel $C_5Cl_4O_2$ dieselbe Erscheinung beobachtete. Das gleiche Resultat wurde auch erhalten, als die angewandten Mengen des Phosphorpentachlorides oder die Temperatur verändert wurden.

Um nun die Angaben Kauders genau zu wiederholen, wurde ein Gemisch von Succinylchlorid und Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentachlorid im Rohr bei 230° behandelt, nachdem reines Succinylchlorid mit Phosphorpentachlorid nicht das von Kauder erhaltene Resultat ergab. Es wurde hierbei genau nach den Angaben Kauders gearbeitet, wobei ein Gemisch von chlorierten Maleinsäuren von wechselndem Chlorgehalt isoliert werden konnten, jedoch niemals die von Kauder beschriebenen Dichlormaleinsäuretetrachloride.

Ein ähnliches Gemisch erhält man, wenn man Succinylchlorid mit Phosphorpentachlorid unter gewöhnlichem Druck längere Zeit kocht.

Der Widerspruch zwischen der Arbeit Kauders und den in dieser Arbeit erzielten Resultaten dürfte wohl seine Erklärung darin finden, daß Hexachloräthan polymorph ist.[2])

Kauder gibt für sein festes Tetrachlorid von campherartigem Geruch (!) Schmp. 41,5° an, während Hexachloräthan bei 45° einen Umwandlungspunkt besitzt, wobei aus der rhombischen Form die trikline entsteht. Diese Umwandlung ist von einer nicht unbedeutenden Volumvergrößerung begleitet, was sehr leicht einen Schmelzpunkt vortäuschen kann. Zwar erwähnt Kauder das Vorkommen von Hexachloräthan unter seinen Produkten und behauptet nun durch Umkrystallisieren aus Alkohol sein Tetrachlorid vom Hexachloräthan getrennt zu haben. Das Tetrachlorid ist nach seinen Angaben leicht löslich in kaltem Alkohol, was auch für Hexachloräthan zu-

[1]) Zincke, Ber. 25, 2230 (1892).

[2]) Zs. f. Kryst. 6, 584 (1882).

trifft. Nun krystallisiert aus Alkohol unterhalb 45° Hexachloräthan rhombisch, während aus heißem Alkohol Hexachloräthan regulär (Schmp. 187°) krystallisiert. Diese Erscheinung der Polymorphie dürfte wohl zu einer Täuschung veranlaßt haben, da die Isolierung des Hexachloräthans aus einem derart komplizierten Gemisch, wie es Kauder erhielt, nicht so einfach sein dürfte. Überraschend gut stimmen die Analysenwerte Kauders auf die angeblichen Tetrachloride. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Seine Resultate konnten jedoch trotz sorgfältigster Wiederholung nicht reproduziert werden.

Dichlormaleinsäuredichlorid

Nachdem die Bemühungen, die von Kauder beschriebenen tautomeren Tetrachloride darzustellen, erfolglos geblieben waren, wurde das Dichlormaleinsäuredichlorid auf seine Eigenschaften und sein chemisches Verhalten untersucht. Anlaß dazu gab die Beobachtung, daß Dichlormaleinsäuredichlorid mit Anilin zwei isomere Anilide gibt.

Zunächst soll jedoch einiges über das Dichlormaleinsäuredichlorid selbst gesagt werden.

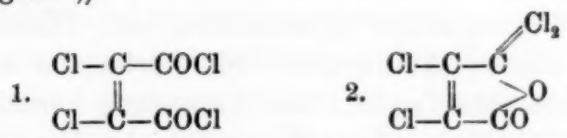
Das Dichlormaleinsäuredichlorid ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht und einen stechenden, zu Tränen reizenden Geruch besitzt, gleichzeitig etwas an Campher erinnernd. Das Arbeiten mit dieser Flüssigkeit ist deshalb äußerst lästig, da die Reizungen der Schleimhäute (Augen, Atemwege) tagelang anhalten.

Der Siedepunkt des Dichlormaleinsäuredichlorides wurde nach Siwoloboff zu 190° (743 mm) gefunden. Das Chlorid stimmt in seinen Eigenschaften mit den von Vandevelde[1]) gemachten Angaben überein. Im Gegensatz zu den Angaben dieses Autors gelingt es jedoch, das Dichlormaleinsäuredichlorid durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser (168 Stunden) zu verseifen, wobei Dichlormaleinsäure entsteht.

Während ein zu Beginn der vorliegenden Arbeit dargestelltes Dichlormaleinsäuredichlorid mit Anilin ein Dianilid gab, das in gelben Nadeln vom Schmp. 170° krystallisiert,

[1]) Vandevelde, Chem. Zentralbl. 1900, I, 404.

wurde aus einem späteren Präparat mit Anilin ein schneeweißer, in feinen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 193° erhalten, dessen Analysenwerte sich mit denen des gelben Anilids deckten. Diese Erscheinung wurde dadurch erklärt, daß das Dichlormaleinsäuredichlorid in zwei tautomeren Formen reagiert[1]),



von denen sich die entsprechenden Anilide ableiten würden:

Um diese interessante Tautomerieerscheinung zu untersuchen, wurden größere Mengen Dichlormaleinsäuredichlorid durch Chlorieren von reinem Succinylchlorid in Gegenwart von Eisenpulver bereitet. Obwohl stets dieselben Bedingungen eingehalten wurden, resultierten nun stets Chloride, die ein Gemisch von weißem und gelbem Anilid lieferten, jedoch so, daß die eine oder die andere Form vorherrschte.

Die Trennung der beiden Anilide durch Umkrystallisieren aus Lösungsmitteln, gelingt nur unvollständig, da die Löslichkeit der beiden Formen in organischen Solventien fast dieselbe ist. Beide Anilide sind in siedendem Alkohol löslich, wenig löslich in Benzol, dagegen sehr leicht löslich in Aceton. Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung krystallisiert zuerst das weiße Anilid aus, worauf aus der Mutterlauge gelbes Anilid wenigstens teilweise isoliert werden kann.

Auffallend ist das Verhalten beider Anilide gegenüber verdünnter Kalilauge. Während das gelbe Anilid schon von kalter Kalilauge ziemlich schnell verseift wird unter Abspaltung von Anilin, wird das weiße Anilid bedeutend schwerer verseift, so daß man auf diese Weise bequem das eine Isomere rein darstellen kann, jedoch ist diese Methode für eine quantitative

[1]) Vgl. hierzu das analoge Verhalten der Phthalsäuretetrachloride (Ott, Ber. **55**, 2108 [1922]), ferner Chlormaleinsäurechlorid (Ott, Ann. Chem. **392**, 256 [1912]); vermutlich zeigt Succinylchlorid ein ähnliches Verhalten (Auger, Ann. Chem. **280**, 183 [1894]).

Trennung nicht geeignet, da stets auch weißes Anilid verseift wird. Interessant ist das vorübergehende Auftreten einer intensiven kirschroten Färbung beim Verseifen des gelben Anilides in alkoholischer Kalilauge. Führt man diese Reaktion so aus, daß man eine Suspension des gelben Anilides in kalter wäßriger Kalilauge mit Alkohol überschichtet, so tritt an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ein roter Ring auf. Diese Rotfärbung bleibt beim weißen Anilid aus. Sie dürfte von einem intermediär auftretenden Produkt der Verseifung herrühren. Was mit dem Anilid bei der Verseifung geschieht, konnte allerdings nicht festgestellt werden. Sicher nachgewiesen wurde nur Anilin. Die in Alkali löslichen, d. h. sauren Spaltstücke sind dunkel gefärbt, schmierig und neigen nicht zur Krystallisation.

Da nun allem Anschein nach hier die Anilidmethode zur Ermittlung des Mengenverhältnisses der beiden tautomeren Formen ungeeignet ist, mußten andere Methoden gesucht werden.

Zunächst war es interessant, den Einfluß des Lagerns auf das Mengenverhältnis der beiden tautomeren Formen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Präparate des Dichlormaleinsäuredichlorides, die vorwiegend gelbes oder weißes Anilid gaben, in Ampullen eingeschlossen und bis zu einem Jahr gelagert. Es zeigte sich, daß mit der Zeit keine nachweisbare Verschiebung des Mengenverhältnisses eintrat. Ebenso blieb längeres Erhitzen ohne Einfluß auf die Proben des Dichlormaleinsäuredichlorides, die in Ampullen längere Zeit auf 80° erhitzt wurden.

Dagegen konnte ein Präparat des Dichlormaleinsäuredichlorides, das beinahe ausschließlich gelbes Anilid lieferte und dem nach den später zu besprechenden refraktometrischen Messungen die lactoide Form zukommt, durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid[1]) in ein nach den refraktometrischen Daten symmetrisch gebautes Chlorid umgewandelt werden, dessen Anilid schneeweiß war und einen Schmelzpunkt von genau 193° besaß. Das Gegenstück zu dieser Reaktion, die Umkehrung von „weißem“ in „gelbes“[2]) Säurechlorid konnte nicht erreicht

[1]) Vgl. E. Ott, Ann. Chem. **392**, 256 (1912).

[2]) Der Einfachheit halber soll in Zukunft von „weißem und gelbem“ Säurechlorid geredet und darunter solches verstanden werden, das entweder weißes oder gelbes Anilid liefert.

werden. Da nach den bisherigen Beobachtungen durch Aluminiumchlorid nur symmetrische Säurechloride in laktoide umgewandelt werden können, liegt hier der erste Fall für die umgekehrte Umlagerung eines lactoiden in ein symmetrisches Säurechlorid durch Aluminiumchlorid vor.

Um das jeweilige Mengenverhältnis der tautomeren Formen bei den betreffenden Chloriden beurteilen zu können, fehlte es bislang an einer geeigneten Methode. Die Anilidmethode eignet sich dazu, wie schon erwähnt, nicht. Besser geeignet ist der Umsatz mit Methylalkohol. Die Ermittelung wurde so ausgeführt, daß eine Reihe zunehmend verdünnter Lösungen des Dichlormaleinsäuredichlorides in Benzol, von bekanntem Gehalt mit einem Überschuß von Methylalkohol versetzt wurden und die gebildete Salzsäure sofort und nach einiger Zeit mit n/10-Kalilauge titriert wurde. Hierbei zeigte es sich, daß in $^1/_{25}$-molarer Lösung des Chlorides 55,91 % des Chlorides sofort reagierten, nach 95 Minuten war bei 88,9 % des umgesetzten Chlorides der Endzustand[1]) erreicht. In $^1/_{50}$-molarer Lösung reagierten sofort 54,5 % des Chlorides, der Endzustand trat ein, als 80,4 % des Chlorides sich umgesetzt hatten. Für $^1/_{100}$- bzw. $^1/_{200}$-molare Lösungen des Dichlormaleinsäuredichlorides sind folgende Werte zu nennen: sofort reagierten 26,5 % bzw. 19 % des Chlorides, der Endzustand ist mit 74,3 % bzw. 46 % Umsatz erreicht.

Die Reaktionsfähigkeit war groß, nahm jedoch mit der Verdünnung ab. Zum Vergleich sei das Verhalten des symmetrischen o-Phthalylchlorides angeführt, das unter denselben Bedingungen titriert, folgende Werte ergab:

$^1/_{25}$-molare Lösung: sofort — 73,5 %, Ende — 88,6 %,
$^1/_{100}$- „ „ „ 14 %, nach 5 Minuten 66 %, Ende — 80 %.

Mit Anilin verlief die analoge Titration[2]) noch in $^1/_{200}$-molarer Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorides sofort zu 91 %. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß mit Anilin beide tan-

---

[1]) Der Endzustand ist dann eingetreten, wenn selbst nach 24 Stunden keine Salzsäure mehr nachgebildet wird.

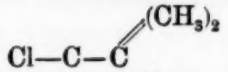
[2]) Titration der Salzsäure in Gegenwart von Anilin, vgl. Handbuch der chem.-techn. Untersuchungsmethoden.

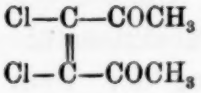
tomere Formen sofort nahezu quantitativ reagieren, während mit Methylalkohol nur die eine Form, vermutlich die symmetrische, reagiert. Das Reaktionsvermögen des Dichlormaleinsäuredichlorids steht demjenigen des symmetrischen Phthalylchlorids nur wenig nach.

Versuche, die in der Hoffnung, die beiden tautomeren Formen des Dichlormaleinsäuredichlorids voneinander zu trennen, unternommen wurden, schlugen fehl.

Durch fraktionierte Destillation gelingt die Trennung nicht, da die Siedepunkte der beiden Formen vermutlich zu nahe beieinander liegen. Durch Ausfrierenlassen gelingt die Trennung ebensowenig. Deshalb sollte versucht werden, wenigstens solche Derivate der beiden Formen darzustellen, die sich ohne Schwierigkeiten trennen lassen.

Als geeignet erschienen die Reaktionsprodukte mit Methylmagnesiumbromid, denn mit diesem Reagens setzt sich das Dichlormaleinsäuredichlorid mindestens genau so schnell wie mit Anilin um, unter starker Wärmetönung. Diese Bedingung scheint deshalb wesentlich zu sein, da infolge der schnell einsetzenden Reaktion das eventuell vorhandene Gleichgewicht nicht genügend Zeit hat, um sich von neuem einzustellen. Andererseits versprachen die beiden zu erwartenden Derivate

1. 

2. 

eine leichte Trennbarkeit, denn das asymmetrische Dimethylderivat müßte als Lacton in Natronlauge löslich sein, um beim Ansäuern der alkalischen Lösung wieder unverändert auszufallen.[1]) In der Tat löste sich ein Teil des Reaktionsproduktes in verdünnter wäßriger Natronlauge, dabei hinterblieb ein farbloses Öl, das selbst in starker Lauge unlöslich war. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung, fiel ein weißer krystalliner Stoff aus, vom Schmp. 81°. Die Analysenwerte beider Substanzen stimmten überein. Somit dürfte es gelungen sein, Derivate der beiden Formen einwandfrei zu trennen.

---

[1]) Vgl. hierzu Diels u. Reinbeck, Ber. 43, 1271 (1910).

Es war nun beabsichtigt, das krystalline Derivat durch Ozonspaltung näher zu charakterisieren. Sonderbarerweise zeigte jedoch der krystalline Körper eine auffallende Resistenz gegenüber ozonisiertem Sauerstoff (Siemens-Ozonisator), was wohl damit zu erklären ist, das an der Doppelbindung nur Chloratome haften. Nach 12stündigem Ozonisieren in Tetrachlorkohlenstofflösung war das krystalline Dimethylderivat unverändert geblieben. Von weiteren Versuchen in dieser Richtung wurde abgesehen.

Um das Vorliegen tautomerer Stoffe im Dichlormaleinsäuredichlorid nachzuweisen, wurde die refraktometrische Untersuchung herangezogen. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die zur Untersuchung verwendeten Präparate des Dichlormaleinsäuredichlorids nicht in völliger optischer Reinheit vorlagen. Es gelingt nicht, geringe Mengen (höchstens 0,3 %) an Dichlormaleinsäureanhydrid, die stets das Dichlormaleinsäuredichlorid begleiten, zu entfernen. Durch peinliche Sorgfalt beim Herstellen der Präparate, sowie durch Ausfrierenlassen des Dichlormaleinsäureanhydrids in der Kältemischung, wurde dafür gesorgt, daß wenigstens die Hauptmenge des An-

Hauptbestandteil	Alter	Farbe des Anilids	d_4^{20}	$n_C^{20°}$	$n_F^{20°}$	M_C	M_F	Σ_C	Σ_F	$\frac{\Sigma_F-\Sigma_C}{\%}$
sym.	1 Jahr	weiß (etwas gelblich)	1,6886	1,52031	1,53513	39,987	40,956	+0,24	+0,32	+22,04
sym.	105 Tage	weiß	1,6779	1,51620	1,53162	39,91	40,96	+0,24	+0,32	+24,43
sym.	42 Tage	weiß	1,6866	1,51867	1,53392	39,91	40,90	+0,21	+0,30	+25,19
sym.	3 Tage	weiß	1,6723	1,51572	1,53118	40,07	41,08	+0,28	+0,38	+26,32
asym.	etwa 1 Jahr	gelb	1,7074	1,51907	1,53236	39,46	40,30	+0,25	+0,29	+12,47
asym.	50 Tage	gelb	1,7094	1,51947	1,53280	39,45	40,30	+0,25	+0,29	+13,14

Aus den Atomrefraktionen wurde berechnet: MR_C für die sym. Form 39,45
„ „ asym. „ 38,89
MR_F „ „ sym. „ 40,24
„ „ asym. „ 39,64

hydrids entfernt wurde. Die Ergebnisse der Messungen sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, tritt Dichlormaleinsäuredichlorid in zwei scharf voneinander unterschiedenen Modifikationen auf. Die eine Modifikation, der ein gelb gefärbtes Anilid entspricht, besitzt eine höhere Dichte und eine geringere Exaltation der Molekulardispersionen. Im Gegensatz zu dieser Erscheinungsform weist die andere Modifikation eine geringere Dichte auf, eine höhere Exaltation der Molekulardispersion und liefert ein weißes Anilid. Die spezifischen Exaltationen beider Modifikationen weichen nur sehr wenig voneinander ab. Für die Beurteilung der Zugehörigkeit der Molekularrefraktionen zu den betreffenden Chloriden war die von Auwers[1]) aufgefundene Tatsache, daß Säurechloride der Maleinsäurereihe positive Exaltationen der Molekularrefraktion aufweisen, maßgebend. Berechnet man die in der Tabelle angegebenen Molekularrefraktionen für die isomeren Formen der betreffenden Säurechloride, so fällt die Exaltation dieser Molekularrefraktionen negativ aus.

Die gefundenen Werte für die spezifische Exaltation des Dichlormaleinsäurechlorids stehen im Einklang mit der von Auwers beschriebenen Erscheinung[1]), daß Chlor an der Doppelbindung die Exaltation der Molekularrefraktion erniedrigt. Auwers fand z. B. für:

Fumarsäurechlorid	$\Sigma_C = + 0{,}75$
Chlorfumarsäurechlorid . . .	$\Sigma_C = + 0{,}44$

Für Dichlormaleinsäuredichlorid konnte im Durchschnitt $\Sigma_C = + 0{,}24$ berechnet werden. Es ist somit durch weitere Chlorsubstitution an der Doppelbindung eine weitere Depression der spezifischen Exaltation eingetreten.

Eine weitere Stütze für die Berechtigung der Annahme eines symmetrischen oder asymmetrischen Dichlormaleinsäuredichlorids ist folgende Tatsache: Auwers fand für das von E. Ott[2]) hergestellte Chlormaleinsäurechlorid, dessen asymmetrische Konstitution sehr sicher ist, eine im Vergleich zur

---

[1]) Auwers, Ber. 45, 2781 (1912).
[2]) E. Ott, Ann. Chem. 392, 245 (1912).

symmetrischen Form sehr geringe Exaltation der Molekulardispersion[1]):

Chlorfumarsäurechlorid . . $\Sigma_F - \Sigma_C = +45\,\%$
Chlormaleinsäurechlorid . . $\Sigma_F - \Sigma_C = +26\,\%$

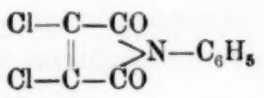
Für die beiden Dichlormaleinsäuredichloride wurden folgende Werte gefunden:

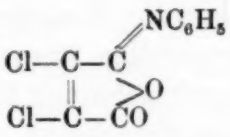
symmetrische Form . . . $\Sigma_F - \Sigma_C = +26{,}32\,\%$
asymmetrische Form . . . $\Sigma_F - \Sigma_C = +12{,}47\,\%$

Die gefundenen Werte berechtigen somit zur Annahme zweier isomerer Formen für das Dichlormaleinsäuredichlorid.

Weitere Derivate des Dichlormaleinsäuredichlorids

Entsprechend den zwei isomeren Aniliden sind zwei Reihen von andern Derivaten des Dichlormaleinsäuredichlorids zu erwarten. Der eine Fall wurde schon erwähnt und ausführlich besprochen, es sind die beiden Substanzen, die durch Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf das Dichlormaleinsäuredichlorid entstehen. Ein zweiter Fall (Formeln I und II) konnte realisiert werden, als versucht wurde, aus dem gelben Anilid das entsprechende Anil, dem die Formel II zukommen sollte, zu erhalten:

I 

II 

Erhitzt man das gelbe Anilid mit einem halben Mol Dichlormaleinsäuredichlorid auf 140°, so sublimieren silbergraue Blättchen vom Schmp. 202°, deren Analysenwert auf ein Anil oder Phenylimid der Dichlormaleinsäure stimmt. Die Darstellung eines Isomeren aus dem weißen Anilid nach derselben Methode gelang nicht, dagegen konnte ein gelblicher Stoff vom Schmp. 148° unter Zersetzung erhalten werden, als Dichlormaleinsäureanhydrid in Chloroformlösung mit Anilin versetzt wurde. Die Analyse dieses Stoffes ergab ebenfalls für ein Anil oder Phenylimid der Dichlormaleinsäure sehr gute

[1]) Auwers, Ber. 46, 457 (1913).

Werte. Die Tatsache, daß dieser Stoff bei 148° unter Zersetzung schmilzt, erklärt, warum sich kein Anil oder Phenylimid bildet, falls man weißes Anilid mit Dichlormaleinsäuredichlorid analog der oben angeführten Methode behandelt.

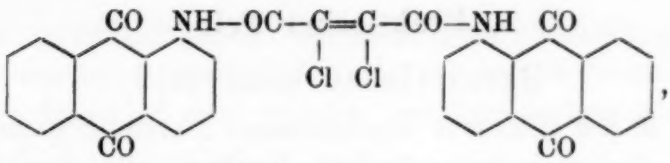
Farbstoffe

Das Auftreten unter anderem auch gefärbter Derivate des Dichlormaleinsäuredichlorides veranlaßte Versuche, mit dem Ziel, Farbstoffe darzustellen. In Frage kamen säureamidartige Kupplungsprodukte zwischen Aminoanthrachinonen und Dichlormaleinsäuredichlorid. Analog gebaute Farbstoffe wurden schon aus vielen Säurechloriden, unter anderem auch aus Cyanurchlorid und verschiedenen Anthrachinonderivaten dargestellt.[1])

Der hohe Chlorgehalt der sauren Komponente der zu erwartenden Farbstoffe müßte eine vorzügliche Chlorechtheit verbürgen, da ja manche Farbstoffe (Indanthrenblau) absichtlich chloriert werden, um Chlorechtheit zu erzielen. In der Tat erwiesen sich die erhaltenen Farbstoffe als sehr chlorbeständig. Die Farbstoffe wurden dadurch hergestellt, daß berechnete Mengen des in Frage kommenden Aminoanthrachinons und des Dichlormaleinsäuredichlorides in Nitrobenzollösung auf bestimmte Temperatur erhitzt wurden, wobei unter Salzsäureentwicklung die Reaktion eintrat. Es wurde versucht, Farbstoffe darzustellen aus α- und β-Aminoanthrachinon, 1-Amino-4-methylanthrachinon, 1,4-Diaminoanthrachinon und 1-Amino-4-methoxyanthrachinon.

Aus α-Aminoanthrachinon entstand ein dunkelgelber Farbstoff, dessen Küpe weinrot ist und der auf Baumwolle und Viskoseseide mit sattgelber, etwas grünstichiger Farbe zieht. Der analoge Farbstoff aus β-Aminoanthrachinon ist orangerot, seine Küpe bräunlichrot, und zieht auf Viskoseseide mit rötlichgelber Farbe auf, ist jedoch bezeichnenderweise äußerst unecht, er wird schon durch siedenden Alkohol von der Faser abgelöst. Die Analysenwerte des aus α-Aminoanthrachinon und Dichlormaleinsäuredichlorid dargestellten Farbstoffes lassen auf ein einheitliches Produkt schließen, dem folgende Konstitution zugeschrieben werden kann:

[1]) D.R.P. 390201, Schw.-P. 97059 und 97365.



wobei noch die Möglichkeiten einer Lactonisomerie neben der geometrischen Isomerie gegeben sind.

Um eine Farbvertiefung zu erzielen, wurden bisubstituierte Anthrachinone verwendet. So entstand aus 1-Amino-4-methoxyanthrachinon und Dichlormaleinsäuredichlorid ein dunkler rotbrauner Farbstoff, dessen Küpe schwarzbraun ist. Dieser Farbstoff zieht auf pflanzlicher Faser je nach Konzentration rosenholzfarben bis dunkelrotbraun auf. Die Ausfärbungen auf Kunstseide sind äußerst lebhaft und feurig. Seiner Zusammensetzung nach scheint er jedoch nicht einheitlich zu sein. Das analoge Derivat des Methylaminoanthrachinons ist seinem Aussehen nach kaum von dem eben beschriebenen Farbstoff zu unterscheiden, jedoch sind die Ausfärbungen heller und in den Tönen welk. Es fehlt auch der schöne rötliche Ton des „Methoxyfarbstoffes".

Mit 1,4-Diaminoanthrachinon konnte sonderbarerweise kein Farbstoff erhalten werden.

Die Echtheit der Färbungen scheint in hohem Masse vorhanden zu sein. So bestanden Probefärbungen die leichten und schweren Waschproben[1]) vorzüglich. Die Reibechtheit der Färbungen ist einwandfrei. Beim Behandeln mit Chlorkalk zeigen die Proben ein eigentümliches Verhalten. Läßt man eine Probe längere Zeit in Chlorkalklösung liegen, so ist zunächst keine Veränderung wahrzunehmen. Säuert man aber eine gut gewaschene Probe ab, so tritt bedeutende Farberhellung ein, die durch Behandeln mit Hydrosulfitlösung vollkommen rückgängig gemacht werden kann, so daß die Färbung vollkommen unberührt erscheint. Die Farbstoffe könnten als Reagens auf Chlorkalk bzw. auf „Chlorwäsche" verwendet werden.

Somit waren die Erwartungen betreffs Echtheit der Farbstoffe in vollem Maße bestätigt worden.

---

[1]) Sämtliche Echtheitsproben wurden nach den üblichen Vorschriften ausgeführt.

Praktischer Teil

Bernsteinsäureanhydrid

Die in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden[1]) für das Bernsteinsäureanhydrid besitzen alle den Nachteil, daß das erhaltene Produkt einer Reinigung bedarf. Diese kann entweder durch Umkrystallisieren erreicht werden, was jedoch mit Verlusten an Substanz und Lösungsmittel verbunden ist, oder durch Destillation. Letztere Methode ist in der Ausführung insofern unangenehm, als das überdestillierende Anhydrid erstarrt und die Apparaturen verstopft.

Es soll an dieser Stelle eine neue bequeme Methode zur Darstellung eines sehr reinen Anhydrides (Schmp. 120°) beschrieben werden, die bei einem anderen Anlaß gefunden wurde.

Fein gepulverte Bernsteinsäure wird in einem Destillierkolben auf 210° erhitzt und in die Schmelze Phosgen eingeleitet. Es tritt lebhafte Wasserabspaltung ein, die von Salzsäureentwicklung begleitet ist.

Auf diese Weise wurden 30 g Bernsteinsäure in das Anhydrid übergeführt. Nach 3 Stunden betrug die Gewichtsabnahme der Bernsteinsäure 4,0 g gegenüber der errechneten von 4,6 g. Nach einer weiteren halben Stunde betrug die Gewichtsabnahme 4,5 g und blieb konstant. Nun wurde der Kolbeninhalt ausgeschmolzen, pulverisiert und der Schmelzpunkt zu 120° bestimmt; es lag somit reines Anhydrid vor. Ausbeute 92% d. Th.

Derselbe Versuch wurde mit Kohlendioxyd, als einem indifferenten Gas ausgeführt. Die Wasserabspaltung trat hier langsamer ein. Nach 6 Stunden zeigten 10 g der eingesetzten Bernsteinsäure eine Gewichtsabnahme von einem Gramm (errechnet 1,54 g). Bei 240° geht die Wasserabspaltung besser vor sich, jedoch verkohlt viel Bernsteinsäure. Als keine Wasserabspaltung mehr bemerkbar war, wurde das Erhitzen unterbrochen, und der Kolbeninhalt ausgeschmolzen. Dieser ist dunkel gefärbt und der Schmelzpunkt liegt zwischen 110—120°. Ausbeute 7 g = 82% d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform war der Schmp. 120°. Ausbeute 6 g = 70,9% d. Th.

[1]) Volhard, Ann. Chem. **202**, 150 (1880); Darcet, Ann. chem. [2] 58, 284 (1846); Kraft u. Nördlinger, Ber. **22**, 816 (1889).

Die Anhydridbildung verläuft unter Zuhilfenahme von Phosgen wesentlich vorteilhafter, da das Anhydrid dabei so rein gewonnen wird, daß es nicht mehr gereinigt zu werden braucht.

Dichlormaleinsäuredichlorid

Vorbedingung für das Gelingen des Präparates und für gute Ausbeuten ist ziemliche Reinheit der Ausgangsstoffe.

140,2 g Succinylchlorid[1]) wurden in einem Kolben auf 145° erhitzt. In diesen Kolben wurde trocknes Chlor eingeleitet. Als Katalysator wurde zu der Flüssigkeit 1,3 g trocknes Eisenpulver zugesetzt. Hinter den Reaktionskolben wurde eine gekühlte Vorlage angeschlossen, um die vom Chlor eventuell mitgerissenen Dämpfe zu kondensieren. Bei der Reaktion tritt lebhafte Salzsäureentwicklung ein. Unverbrauchtes Chlor, sowie der gebildete Chlorwasserstoff wurden durch Einleiten in gelöschten Kalk vernichtet. Nach 3 Tagen betrug die Gewichtszunahme der zu chlorierenden Flüssigkeit 54 g (berechnet sind 60 g) und die Salzsäureentwicklung hörte auf. Das Reaktionsprodukt, eine dunkle, stechend riechende Flüssigkeit, wurde im Vakuum (18 mm) fraktioniert. Bei 70° kam ein Vorlauf, worauf zwischen 78° und 85° die Hauptmenge überging. Das Destillat war vollständig farblos und besaß einen stechenden Geruch, der jedoch gleichzeitig etwas an Campher erinnert. Ausbeute 162,2 g, entsprechend 81,13% der Theorie.

56,95, 49,4 mg Subst.: 146,8, 127,2 mg AgCl.

$C_4O_2Cl_4$ Ber. Cl 63,96 Gef. Cl 63,70, 63,75

Im Vorlauf schieden sich Krystalle ab, die abgesaugt und aus Chloroform einige Male umkrystallisiert wurden. Nach dem Umkrystallisieren zeigte die Substanz einen Schmelzpunkt von 119°. Ausbeute 1,6 g.

39,4, 51,24 mg Subst.: 67,4, 87,99 mg AgCl.

$C_4O_3Cl_2$ Ber. Cl 42,52 Gef. Cl 42,5, 42,48

Das als Nebenprodukt erhaltene Dichlormaleinsäureanhydrid ist leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol, schwerer löslich in Benzol, Chloroform und Petroläther.

---

[1]) Gerhardt u. Chiozza, Ann. Chem. 87, 293 (1853); Möller, dies. Journ. [2] 22, 208 (1880); Vorländer, Ann. Chem. 280, 183 (1894).

Wird die Chlorierung des Succinylchlorids ohne Katalysator durchgeführt, so verläuft die Reaktion sehr langsam. 119,5 g Succinylchlorid zeigten nach $1^1/_2$ Wochen eine Gewichtszunahme von nur 5,4 g (berechnet 50 g), die Salzsäureentwicklung scheint überhaupt aufhören zu wollen. Destilliert man die Flüssigkeit im Vakuum, so ist der Siedepunkt höchst uneinheitlich. Sobald man aber das frisch destillierte Gemisch mit 1 g Eisenpulver versetzt und weiter chloriert, findet lebhafte Salzsäureabspaltung statt und die Chlorierung ist in wenigen Tagen beendet. Das Reaktionsprodukt wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 117 g entsprechend 68,4% d. Th.

70 g des nach Perkin und Duppa[1]) dargestellten Chlorfumarsäurechlorides wurden unter den soeben beschriebenen Bedingungen chloriert. Da die Salzsäureabspaltung sehr träge verlief, wurde noch ohne Kenntnis einer Arbeit Vandeveldes[2]) Eisenpulver als Katalysator verwendet. Nach 6 Tagen war die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum fraktioniert; die Hauptmenge ging bei 77—82° (17 mm) über.

33,72 mg Subst.: 68,95 mg AgCl.

$C_4O_2Cl_4$ Ber. Cl 63,96 Gef. Cl 63,68

Aus dem Vorlauf konnten 3,5 g Krystalle isoliert werden, deren Schmelzpunkt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform 119° betrug.

40,7 mg Subst.: 69,89 mg AgCl.

$C_4O_3Cl_2$ Ber. Cl 42,5 Gef. Cl 42,48

Es wurde noch versucht, das Succinylchlorid unter Verwendung von Jod als Katalysator zu chlorieren, wobei die schon beschriebenen Bedingungen eingehalten wurden.

104 g Succinylchlorid wurden mit 0,5 g Jod versetzt und chloriert. Die Salzsäureabspaltung trat anfangs lebhaft ein, allmählich setzte aber eine gewisse Trägheit ein. Nach 13 Tagen betrug die Gewichtszunahme 24,2 g. Das Produkt wurde im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 80 g, entsprechend 53,8% d. Th. Daneben wurden 0,8 g Dichlormaleinsäureanhydrid erhalten. Die Flüchtigkeit des Jods erklärt wohl,

[1]) Perkin u. Duppa, Ann. Chem. 115, 105 (1860).
[2]) Vandevelde, Chem. Zentralbl. 1900, I, 404.

warum die Ausbeute an Dichlormaleinsäuredichlorid nach dieser Methode wesentlich schlechter ist.

Drei verschiedene Präparate des nach jenen Methoden dargestellten Dichlormaleinsäuredichlorides wurden, nachdem die Farbe der betreffenden Anilide[1]) festgestellt worden war, in Ampullen eingeschmolzen und gut gekennzeichnet. Diese Proben wurden nun bis zu einem Jahr aufbewahrt, um den Einfluß des Lagerns auf das Mengenverhältnis der tautomeren Formen in den einzelnen Proben festzustellen. In einem Falle wurde die Probe eine Woche lang auf 80° erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurden die Ampullen geöffnet und ein Teil der Präparate mit Anilin versetzt. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß das Lagern anscheinend keinen Einfluß auf die Farbe des Anilides, d. h. auf das Mengenverhältnis der beiden tautomeren Formen des Chlorids ausübt. Dasselbe gilt für die Probe, die auf 80° erhitzt wurde.

Verseifung des Dichlormaleinsäuredichlorides durch Erwärmen mit Wasser

2 g Dichlormaleinsäuredichlorid wurden 168 Stunden mit Wasser ununterbrochen am Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit war das Dichlormaleinsäuredichlorid, das als Öl im Wasser niedersinkt, vollständig verschwunden und die wäßrige Lösung roch typisch nach „Maleinsäuren". Nun wurde die Lösung mit Äther extrahiert, der Äther getrocknet und verdampft. Im Rückstande hinterblieben lange weiße Nadeln, die schon auf dem Wasserbade in Blättchen vom Schmp. 119° sublimieren. Ausbeute an Dichlormaleinsäureanhydrid 1,2 g.

39,0 mg Subst.: 66,98 mg AgCl.

$C_4O_3Cl_2$ Ber. Cl 42,52 Gef. Cl 42,49

Reaktionsfähigkeit des Dichlormaleinsäuredichlorides gegenüber Methylalkohol und Anilin

a) Verhalten gegenüber Methylalkohol

1. Es wurde eine $^1/_{25}$-molare Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorids mit Methylalkohol umgesetzt.

---

[1]) Über das Verhalten des Dichlormaleinsäuredianilides, siehe den theoretischen Teil vorliegender Arbeit.

10 ccm einer Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorids in Benzol 0,08 g Dichlormaleinsäuredichlorid enthaltend, wurden mit einem Überschuß an Methylalkohol (2 ccm) versetzt. Die dabei entstehende Salzsäure wurde mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge titriert. Die Zusammenstellung ergibt die gefundenen Werte:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	4,47	55,91
5	4,92	61,56
10	5,3	66,3
35	6,92	86,5
55	7,05	88,2
75	7,09	88,7
95	7,11	88,9
960	7,11	88,9

2. Derselbe Versuch wurde mit einer $^1/_{50}$-molaren Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorids wiederholt.

10 ccm einer Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorids in Benzol enthielten 0,04 g Dichlormaleinsäuredichlorid. Die Titration der entstandenen Salzsäure ergab folgende Werte:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	2,18	54,5
15	2,65	66,3
35	2,95	73,8
55	3,09	77,3
75	3,16	79,0
95	3,18	79,6
950	3,21	80,4
970	3,21	80,4

3. 1 ccm einer $^1/_{10}$-molaren Dichlormaleinsäurechloridlösung wurde mit Benzol auf 10 ccm verdünnt. Die so erhaltene $^1/_{100}$-molare Lösung mit Methylalkohol versetzt und titriert:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	0,53	26,5
15	0,66	33,15
30	0,80	40,2
50	0,99	49,7
80	1,18	59,2
100	1,26	63,4
120	1,34	67,2
970	1,48	74,3
1000	1,48	74,3

4. Durch Verdünnen einer $^1/_{10}$-molaren Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorids mit Benzol wurde eine $^1/_{200}$-molare Lösung erhalten (10 ccm der neuen Lösung enthielten 0,01 g

Dichlormaleinsäuredichlorid) und mit Methylalkohol versetzt. Die Titration der entstandenen Salzsäure lieferte folgende Werte:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	0,19	19
5	0,23	23
25	0,33	33
65	0,38	38
105	0,39	39
245	0,44	44
372	0,46	46
400	0,46	46

b) Verhalten gegenüber Anilin

1. Für die Ermittelung der Reaktionsfähigkeit in $^1/_{25}$-molarer Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorids wurde so verfahren, daß 4 ccm einer $^1/_{10}$-molaren Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorids in Benzol mit 2 ccm Benzol verdünnt wurden und nun unter starkem Umschwenken des Kolbeninhaltes 4 ccm einer $^4/_{10}$-molaren Anilinlösung dazugegeben wurden. Das abgeschiedene Anilinchlorhydrat wurde sofort mit n/10-alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Methylorange als Indikator titriert[1]):

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	7,6	95,1
30	7,98	99,8

2. 1 ccm einer $^1/_{10}$-molaren Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorides wurde mit 8 ccm Benzol verdünnt und mit 1 ccm $^4/_{10}$-molarer Anilinlösung versetzt. Die Titration des Anilinchlorhydrates lieferte folgende Werte:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	1,9	95,1
30	1,98	99,0

3. Durch Verdünnen der $^1/_{10}$-molaren Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorides mit Benzol und Versetzen mit der entsprechenden Menge $^4/_{10}$-molarer Anilinlösung wurde eine $^1/_{200}$-molare Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorides erhalten. Die Titration des Anilinchlorhydrates lieferte folgendes Ergebnis:

---

[1]) Titration der Salzsäure in Gegenwart von Anilin, vgl. Handbuch der chem.-techn. Untersuchungsmethoden.

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	0,91	91
40	0,98	98

Reaktionsfähigkeit des sym. o-Phthalylchlorides

1. Durch Auflösen von 8,12 g Phthalylchlorid in 25 ccm Benzol wurde eine $^1/_{10}$-molare Lösung des Phthalylchlorides erhalten.

1 ccm dieser Lösung wurde mit Benzol auf 10 ccm verdünnt, mit Methylalkohol versetzt und titriert. Für $^1/_{100}$-molare Lösung des Phthalylchlorides (10 ccm Lösung enthalten 0,02 g Phthalylchlorid) entstanden folgende Werte:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	0,28	14
1	0,66	33
5	1,32	66
10	1,46	73
15	1,50	75
35	1,60	80
1440	1,60	80

2. 4 ccm der $^1/_{10}$-molaren Phthalylchloridlösung wurden mit Benzol auf 10 ccm verdünnt. Die so erhaltene $^1/_{25}$-molare Lösung wurde mit Methylalkohol versetzt und die gebildete Salzsäure titriert:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	5,88	73,5
10	6,62	82,8
30	6,76	84,5
1500	7,38	92,2
1560	7,38	92,2

Mit Anilin reagiert eine $^1/_{100}$-molare Lösung des symmetrischen o-Phthalylchlorides (1 ccm einer $^1/_{10}$-molaren Lösung wurde mit Benzol auf 10 ccm verdünnt) sofort quantitativ:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	2,0	100,0

Dichlormaleinsäuredianilid

2 g Dichlormaleinsäuredichlorid wurden in 150 ccm Benzol gelöst (man muß in dieser Verdünnung arbeiten, da sonst die Reaktion zu stürmisch erfolgt und das Reaktionsprodukt ver-

harzt) und mit einer Lösung von 3,4 g Anilin (1 Mol Säurechlorid: 4 Mol Anilin) in etwa 30 ccm Benzol versetzt. Sofort fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der jedoch nach kurzer Zeit infolge Bildung von Anilinchlorhydrat weiß wird. Man läßt das Reaktionsprodukt $^1/_2$ Stunde stehen oder erwärmt kurz auf dem Wasserbade. Nun wird der Niederschlag abgesaugt und, um einen etwa vorhandenen Überschuß von Anilin zu entfernen, mit etwas Benzol gewaschen, dann mit Alkohol und Äther nachgespült. Der so behandelte Niederschlag wird in ein Kölbchen mit destilliertem Wasser gebracht und aufgekocht. Anilinchlorhydrat geht hierbei vollständig in Lösung. Je nach den Eigenschaften des Dichlormaleinsäuredichlorides, d. h. ob in ihm die symmetrische oder asymmetrische Form überwiegt, sieht der Niederschlag, der von der wäßrigen Anilinchlorhydratlösung abgesaugt wurde, entweder weiß oder goldgelb aus. Lag ein Gemisch von ziemlich gleichen Teilen beider tautomeren Formen des Dichlormaleinsäuredichlorides vor, so ist das erhaltene Dianilid hellgelb. Beide Formen des Dichlormaleinsäuredianilides lassen sich am besten aus heißem Alkohol umkrystallisieren. Das Dianilid wird mit 96prozent. Alkohol eine Weile lang gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die weiße Modifikation des Dianilids ist etwas leichter löslich, als die gelbe, doch fällt beim langsamen Abkühlen die weiße Form zuerst aus. Hierauf beruht die Beobachtung, daß das anscheinend ganz weiße Anilid in Wirklichkeit oft im Gemisch mit wenig gelbem Anilid vorliegt, denn es läßt sich dann aus der Mutterlauge etwas gelbes Anilid isolieren. Läßt man die alkoholische Lösung der Anilide langsam abkühlen, so ist also eine teilweise Trennung beider Formen möglich, kühlt man dagegen zu rasch ab, so erhält man ein Anilid, das die Mischfarbe beider isomeren Formen besitzt und dessen Schmelzpunkt nicht scharf ist (z. B. 165—185°).

Die Ausbeuten an Dichlormaleinsäuredianilid betragen 2—2,5 g, was 66,6—83,3% des theoretischen Wertes entspricht. Ein Teil des Anilides bleibt meistens im Benzol gelöst, man kann es durch Einengen des Benzols gewinnen.

Das weiße Anilid schmilzt bei 193°, seine Analysenwerte sind folgende:

24,9, 27,8 mg Subst.: 21,37, 23,88 mg AgCl. — 6,1 mg Subst.: 0,46 ccm N_2 (22°, 736 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_2Cl_2$	Ber. Cl 21,19		N 8,35
	Gef. „ 21,23, 21,25		„ 8,45

Der Schmelzpunkt des gelben Dichlormaleinsäuredianilids liegt bei 170°.

25,2 mg Subst.: 21,7 mg AgCl. — 3,8 mg Subst.: 0,27 ccm N_2 (14°, 746 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_2Cl_2$	Ber. Cl 21,19	N 8,35
	Gef. „ 21,30	„ 8,29

Beide Anilide lösen sich äußerst leicht in Aceton, schwerer in Äther, Benzol, Chloroform und schwer in heißem Alkohol.

5 g eines Anilids, das dem Aussehen nach als gelbes Anilid zu bezeichnen wäre, wurden mit 50 ccm einer 8prozent. Kalilauge zum Sieden erhitzt. Dabei trat deutlicher Geruch nach Anilin auf. Die entweichenden Dämpfe wurden auf einem befeuchteten Filtrierpapierstreifen aufgefangen. Nach dem Betupfen des Streifens mit einer Chlorkalklösung trat Violettfärbung auf. Nach 15 Minuten war fast alles Anilid in Lösung gegangen, bis auf einige weiße nadelförmige Krystalle. Nach dem Erkalten der Lösung wurde filtriert. Die weißen Nadeln zeigten nach dem Auswaschen mit Wasser den Schmelzpunkt 193°. Das Filtrat wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb eine braune schmierige Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

1 g gelben Anilids wurde mit 10 ccm 5prozent. alkoholischer Kalilauge übergossen. Schon in der Kälte tritt eine intensive Rotfärbung auf, die jedoch wieder verschwindet. Das Anilid löst sich sehr schnell beim Erwärmen auf. Die Lösung wurde wie oben aufgearbeitet, jedoch konnte auch hierbei nur ein schmieriges dunkel gefärbtes Produkt erhalten werden.

Die vorübergehende Rotfärbung des gelben Anilids, die beim Verseifen desselben mit alkoholischer Kalilauge auftritt, läßt sich sehr schön dadurch demonstrieren, daß man das Anilid mit wäßriger Kalilauge übergießt und mit Alkohol überschichtet. An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten tritt sofort ein roter Ring auf. Das weiße Anilid zeigt diese Reaktion nicht.

1 g weißen Anilids wurde mit 8prozent. Kalilauge längere Zeit erhitzt. Die Lösung wurde abgekühlt und nach dem Ansäuern ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers blieb eine geringe Menge eines dunkel gefärbten öligen Produktes übrig.

Ein ähnliches Resultat wurde beim Verseifen von 0,5 g des weißen Anilids mit alkoholischer Kalilauge erzielt.

Umlagerung des lactoiden Dichlormaleinsäuredichlorides in die symmetrische Form mit Aluminiumchlorid[1])

10 g Dichlormaleinsäuredichlorid, das ein gelbes Anilid vom Schmp. 170° gab, wurden mit 6 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid vermischt. Es trat dabei lebhafte Erwärmung ein, das Reaktionsgemisch nahm eine dunkle Färbung an. Die Reaktion wurde auf dem Wasserbad vollendet. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit Eiswasser zerlegt und das Wasser ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieben 8 g einer stechend riechenden Flüssigkeit. Ein Teil davon wurde mit Anilin umgesetzt, das erhaltene Dichlormaleinsäuredianilid war schneeweiß, Schmelzpunkt 193°.

48,7 mg Subst.: 41,44 mg AgCl. — 8,7 mg Subst.: 0,63 ccm N_2 (24°, 743 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_2Cl_2$	Ber. Cl 21,19	N 8,35
	Gef. „ 21,05	„ 8,13

Dichlormaleinsäureanil und Dichlormaleinsäurephenylimid

1 g gelbes Dichlormaleinsäuredianilid wurde mit 0,66 g Dichlormaleinsäuredichlorid verrieben und unter Umrühren auf 140° erhitzt. Dabei sublimierten in den Hals des Kölbchens silbergraue glänzende Schuppen. Nach einer Stunde wurde das Erhitzen unterbrochen und das Sublimat vorsichtig mit dem Spatel herausgekratzt und gewogen. Ausbeute 0,6 g = 42,6 % d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol ist der Schmelzpunkt der Verbindung 202°.

---

[1]) Vgl. hierzu E. Ott, Ann. Chem. **392**, 256 (1912).

30,2 mg Subst.: 36,0 mg AgCl. — 6,3 mg Subst.: 0,32 ccm N_2 (21°, 736 mm).

$C_{10}H_5O_2NCl_2$	Ber. Cl 29,34	N 5,78
	Gef. „ 29,49	„ 5,72

Derselbe Versuch wurde mit 1 g weißen Anilids durchgeführt, das Reaktionsprodukt verfärbte sich dabei stark, es konnte kein einheitliches Produkt gewonnen werden.

Eine isomere Form entsteht aber durch Einwirkung von Anilin auf Dichlormaleinsäureanhydrid.

1 g Dichlormaleinsäureanhydrid wurde in 50 ccm Chloroform gelöst und mit 5,6 g Anilin versetzt. Es entsteht eine gelbliche Trübung; man läßt diese eine halbe Stunde absitzen, filtriert und wäscht mit Chloroform und etwas Alkohol aus. Der Niederschlag, der fein krystallin ist, wird im Trockenschrank bei 40° getrocknet. Schmp. 148° unter Zersetzung.

32,3 mg Subst.: 38,1 mg AgCl. — 8,85 mg Subst.: 0,45 ccm N_2 (19°, 735 mm).

$C_{10}H_5O_2NCl_2$	Ber. Cl 29,34	N 5,78
	Gef. „ 29,18	„ 5,74

Produkte der Chlorierung des Dichlormaleinsäuredichlorides mit Phosphorpentachlorid

43 g Phosphorpentachlorid wurden mit 45,4 g Dichlormaleinsäuredichlorid in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 6 Stunden lang in einem Paraffinofen auf 230° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Bombe geöffnet. Der Inhalt war vollständig flüssig geworden. Der Siedepunkt der Flüssigkeit im Vakuum bei 18 mm Hg war 50—85°. Um das bei der Chlorierung gebildete Phosphoroxychlorid zu zerstören, wurde das farblose Destillat in Wasser gegossen. Es schied sich dabei ein Öl aus, das nun mit Wasserdampf destilliert wurde. In der Vorlage sammelte sich ein farbloses, stechend riechendes Öl an, neben wenig campherartig riechenden Krystallen. Das gesamte Destillat wurde ausgeäthert; nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, die im Vakuum fraktioniert wurde. Während der Destillation schieden sich im Claisenkolben Krystalle ab. Siedepunkt der Flüssigkeit (18 mm) 82—85°.

59,3 mg Subst.: 163,4 mg AgCl.

$C_4O_2Cl_4$ Ber. Cl 63,96 Gef. Cl 68

Der etwas zu hohe Chlorgehalt, der für das Dichlormaleinsäuredichlorid gefunden wurde, findet seine Erklärung darin, daß das Dichlormaleinsäuredichlorid Krystalle gelöst enthielt, die sich beim Stehen abschieden, und deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform 187° betrug. Die Analyse ergab gute Werte für Hexachloräthan:

68,0 mg Subst.: 247,5 mg AgCl.

C_2Cl_6 Ber. Cl 89,74 Gef. Cl 90,0

Ein Mischschmelzpunkt mit Hexachloräthan ergab keine Depression. Ausbeute: 7,4 g Hexachloräthan, 28,4 g Dichlormaleinsäuredichlorid.

Erhitzt man 27,6 g Dichlormaleinsäuredichlorid mit dem Doppelten der berechneten Menge Phosphorpentachlorid (51 g) im Bombenrohr unter den beschriebenen Bedingungen, so entsteht in guter Ausbeute Hexachloräthan (6,8 g) neben unverändertem Dichlormaleinsäuredichlorid (10 g). Es hatte sich etwa die Hälfte des Dichlormaleinsäuredichlorides zu Hexachloräthan umgesetzt, während beim Erhitzen des Dichlormaleinsäuredichlorides Mol : Mol mit Phosphorpentachlorid im Bombenrohr sich nur etwa $^1/_4$ des Dichlormaleinsäuredichlorides umgesetzt hatte.

Produkte der Chlorierung des Succinylchlorides mit Phosphorpentachlorid unter gewöhnlichem Druck

10 g Succinylchlorid wurden mit 21 g Phosphorpentachlorid am Rückfluß gekocht. Nach 4 Tagen wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert. In der Vorlage sammelte sich ein stechend riechendes Öl an. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther getrocknet und verdampft. Der Rückstand ging im Vakuum (18 mm Hg) bei 83—85° über. Ausbeute 5 g.

45,2 mg Subst.: 115,2 mg AgCl.

$C_4O_2Cl_4$ Ber. Cl 63,96 Gef. Cl 63,2

Beim längeren Stehen krystallisierten aus dem Dichlormaleinsäuredichlorid rhombische Krystalle; diese wurden ab-

gesaugt und mit Petroläther gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform betrug der Schmp. 119°. Ausbeute an Dichlormaleinsäureanhydrid: 0,1 g.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation, der den typischen „Maleinsäuregeruch" besaß, wurde ausgeäthert und der Äther getrocknet und verdampft. Es hinterblieb eine weiße Krystallmasse, deren Schmp. 145° war. Bei einem Versuch, die Krystallmasse aus heißem Alkohol umzukrystallisieren, entstand eine esterartig riechende Flüssigkeit, die im Vakuum (17 mm) bei 97—100° siedete.

76,1 mg Subst.: 73,1 mg AgCl.

$C_8H_{11}O_4Cl$ Ber. Cl 15,7 Gef. Cl 14,99

Neben dem Chlormaleinsäureester wurde eine geringe Menge Krystalle erhalten, es konnte gerade noch eine Schmelzpunktsbestimmung gemacht werden. Schmp. 90—104° (Chlormaleinsäure besitzt den Schmelzpunkt von 90—108°).

Produkte der Chlorierung des Succinylchlorids mit Phosphorpentachlorid unter Druck

Zwei Einschmelzröhren wurden mit je 40 g Phosphorpentachlorid und je 8 g frisch destilliertem reinen Succinylchlorid beschickt und zugeschmolzen. Beide Bomben wurden im Paraffinbad auf 230° erhitzt. Um aber die Bomben vor übermäßigem Drucke zu schützen, wurden diese von Zeit zu Zeit geöffnet. Nachdem alles Phosphorpentachlorid verschwunden war, wurde das Erhitzen unterbrochen und beide Röhren nach dem Erkalten geöffnet. Es entwich Salzsäuregas. Der Inhalt beider Bomben wurde im Vakuum (17 mm) destilliert, Schmelzpunkt 48—115°. Das Destillat, das 18,5 g wog, wurde in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Dabei wurden zwei Fraktionen gesondert aufgefangen und jede für sich mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Es hinterblieb in beiden Fällen ein farbloses Öl.

49,25 mg Fraktion I: 116,2 mg AgCl. — 54,6 mg Fraktion II: 123 mg AgCl.

$C_4HO_2Cl_3$	Ber. Cl 56,8	
C_4OCl_6	„ 76,89	Gef. Cl 58,37, 57,3
$C_4O_2Cl_4$	„ 63,96	

Versuch zur Darstellung der „Kauderschen Tetrachloride“ unter Innehaltung der von Kauder[1]) angegebenen Bedingungen

1 Mol Bernsteinsäure (118 g) wurde mit 2 Mol Phosphorpentachlorid (416 g) gekocht und nach Beendigung der Reaktion unter gewöhnlichem Druck destilliert. Das über 130° siedende „Gemisch von Succinylchlorid und Phosphoroxychlorid“ getrennt aufgefangen. Je 30 g dieses Gemisches, in dem Kauder die Menge von 8 g Succinylchlorid annahm, wurden mit 45 g Phosphorpentachlorid im Bombenrohr so lange auf 230° erhitzt, bis das gesamte Phosphorpentachlorid verschwunden war. Durch den entstandenen großen Druck wurde eine der Bomben zertrümmert. Der Inhalt der Bombenröhren wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert, Schmelzpunkt 80—195° (Kauder gibt 90—215° an). Die Fraktion 125—195° wurde gesondert aufgefangen, in Wasser eingetragen und mit Wasserdampf destilliert. In der Vorlage sammelte sich ein Öl an, das von der wäßrigen Schicht abgetrennt und mit Chlorcalcium getrocknet wurde.

67,4 mg Subst.: 174,3 mg AgCl.

C_4OCl_6	Ber. Cl 76,89	Gef. Cl 66
$C_4O_2Cl_4$	„ 63,96	

Beim Stehen krystallisiert aus dem Öl ein Krystallbrei. Dieser wurde abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und aus Chloroform umkrystallisiert, Schmp. 187° (Hexachloräthan). Ein Mischschmelzpunkt mit Hexachloräthan ergab keine Depression.

Refraktometrische Untersuchung des Dichlormaleinsäuredichlorids

Zur Untersuchung gelangten mehrere Proben des Dichlormaleinsäuredichlorids, die mit Anilin verschieden gefärbtes Anilid lieferten und verschiedenes Alter besaßen. Es wurde jedesmal so verfahren, daß zuerst mit Hilfe eines Pyknometers das spezifische Gewicht der betreffenden Probe bei 20° bestimmt wurde, dann wurde unter Innehaltung derselben Temperatur der Brechungsindex der Substanz ermittelt. Da das Dichlormaleinsäuredichlorid stets geringe Mengen Dichlormalein-

[1]) Kauder, dies. Journ. [2] 31, 2 (1885).

säureanhydrid gelöst enthält, wurde versucht, sämtliche Proben durch Ausfrierenlassen des Anhydrids im Eisschrank zu reinigen. Dies gelingt aber nur teilweise, ganz kleine Mengen (höchstens 0,3%) Anhydrid bleiben immer noch in Lösung.

a) Zunächst wurden solche Proben untersucht, die mit Anilin ein weißes Anilid gaben.

1. Eine 1 Jahr alte Probe besaß die Dichte $d_4^{20} = 1{,}6886$. Für die C- und F-Linien des Wasserstoffs wurden mit Prisma IIf (Neukonstruktion des Pulfrich-Refraktometers) folgende Winkel abgelesen: $\alpha_C = 60°8'$ und $\alpha_F = 63°45'$. Diesen Winkeln entsprechen folgende Brechungsindizes: $n_C = 1{,}52031$ und $n_F = 1{,}53513$. Aus diesen Werten wurden die entsprechenden Molekularrefraktionen nach der Formel von Lorenz-Lorentz berechnet: $MR_C = 39{,}987$ und $MR_F = 40{,}956$. $EM_F - M_C = +0{,}175$; $M_F - M_C = 0{,}969$; $E_C = +0{,}54$; $E_F = +0{,}71$; $\Sigma_C = +0{,}24$; $\Sigma_F = +0{,}32$; $\Sigma_F - \Sigma_C = +22{,}04\%$

2. Die Dichte eines 105 Tage alten Präparates wurde zu $d_4^{20} = 1{,}6779$ ermittelt. Die abgelesenen Winkel sind: $\alpha_C = 60°58'$ und $\alpha_F = 64°32'$, entspr. $n_C = 1{,}5162$ und $n_F = 1{,}53162$. Aus diesen Werten wurde berechnet: $MR_C = 39{,}917$ und $MR_F = 40{,}965$; $M_F - M_C = 0{,}988$; $EM_F - M_C = +0{,}194$; $E_C = +0{,}53$ und $E_F = +0{,}72$; $\Sigma_C = +0{,}23$; $\Sigma_F = +0{,}32$; $\Sigma_F - \Sigma_C = +24{,}43\%$.

3. Das zu untersuchende Präparat war 42 Tage alt. $d_4^{20} = 1{,}6866$. $\alpha_C = 60°28'$ und $\alpha_F = 64°1'$, entsprechend $n_C = 1{,}51867$ und $n_F = 1{,}53392$. Aus diesen Werten berechnet: $MR_C = 39{,}914$ und $MR_F = 40{,}908$; $EM_F - M_C = +0{,}200$; $M_F - M_C = 0{,}994$; $E_C = +0{,}46$; $E_F = +0{,}66$; $\Sigma_C = +0{,}21$; $\Sigma_F = +0{,}30$; $\Sigma_F - \Sigma_C = +25{,}19\%$.

4. Ein 3 Tage altes Präparat besaß die Dichte $d_4^{20} = 1{,}6723$; $\alpha_C = 61°4'$ und $\alpha_F = 64°38'$, entsprechend $n_C = 1{,}51572$ und $n_F = 1{,}53118$. Aus diesen Werten wurde berechnet: $MR_C = 40{,}076$ und $MR_F = 41{,}079$; $M_F - M_C = 1{,}003$; $EM_F - M_C = +0{,}209$; $E_C = +0{,}62$; $E_F = +0{,}83$; $\Sigma_C = +0{,}28$; $\Sigma_F = +0{,}38$; $\Sigma_F - \Sigma_C = +26{,}32\%$.

b) Präparate, die mit Anilin ein gelb gefärbtes Anilid lieferten, gaben folgende Werte:

1. Ein etwa 1 Jahr altes Präparat hatte die Dichte $d_4^{20} = 1{,}7074$; $\alpha_C = 60°23'$ und $\alpha_F = 64°22'$, entsprechend

$n_C = 1{,}51907$ und $n_F = 1{,}53236$; $MR_C = 39{,}469$; $MR_F = 40{,}308$; $M_F - M_C = 0{,}839$; $EM_F - M_C = +0{,}093$; $E_C = +0{,}57$; $E_F = +0{,}66$; $\Sigma_C = +0{,}25$; $\Sigma_F = +0{,}29$; $\Sigma_F - \Sigma_C = +12{,}47\,\%$.

2. Ein 50 Tage altes Präparat hatte die Dichte $d_4^{20} = 1{,}7091$; $\alpha_C = 60\,^0\,22'$ und $\alpha_F = 64\,^0\,16'$, entsprechend $n_C = 1{,}51947$ und $n_F = 1{,}53280$. Aus diesen Werten wurde berechnet: $MR_C = 39{,}457$ und $MR_F = 40{,}301$; $M_F - M_C = 0{,}844$; $EM_F - M_C = +0{,}098$; $E_C = +0{,}55$; $E_F = +0{,}65$; $\Sigma_C = +0{,}25$; $\Sigma_F = +0{,}29$; $\Sigma_F - \Sigma_C = +13{,}14\,\%$.

Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf Dichlormaleinsäuredichlorid

In 400 ccm absoluten Äther, in denen sich etwa 10—12 g Magnesiumspäne befanden, wurden 36 g Methylbromid eingeleitet. Das entstandene Methylmagnesiumbromid wurde mit absol. Äther auf 500 ccm verdünnt. 15 ccm dieser Lösung wurden mit n-Salzsäure titriert und verbrauchten 9,25 ccm n-Salzsäure.

25 g Dichlormaleinsäuredichlorid wurden in etwa 100 ccm absoluten Äther gelöst und unter Eiskühlung portionsweise mit 300 ccm (27,7 g) Methylmagnesiumbromid der beschriebenen Grignardlösung versetzt. Die Reaktion tritt unter Erwärmung stürmisch ein, wobei sich die Lösung etwas verfärbt. Es muß gut gekühlt werden, da sonst zuviel verharzte Produkte entstehen. Ist alles Methylmagnesiumbromid zugegeben, so läßt man die Reaktionsmasse einige Zeit stehen und zersetzt dann mit Eiswasser. Dabei scheidet sich sofort ein Öl ab, das in Äther löslich ist. Das entstandene Magnesiumbromid und Magnesiumchlorid bleibt in der wäßrigen Schicht gelöst. Nun wird der dunkel gefärbte Äther im Scheidetrichter von der wäßrigen Schicht getrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Im Rückstand bleibt ein dunkles Öl, das beim Stehen krystallisiert. Hat man den Versuch schon einmal ausgeführt, so genügt ein Impfkrystall der vorigen Portion, um das Öl zur Krystallisation zu bringen. Die Krystallmasse wurde von dem flüssigen Teil abgesaugt und aus Petroläther umkrystallisiert, Schmp. 81°. Ausbeute 2,5 g.

Das Filtrat, eine dunkle Flüssigkeit, die 5,5 g wog, wurde im Vakuum fraktioniert. Es konnten 3 Fraktionen aufgefangen werden: I 65—73°, II 73—78°, III 78—83° (12 mm). Die

letzte Fraktion erstarrte nach kurzer Zeit zu einer festen Krystallmasse. Die Krystalle wurden aus Ligroin umkrystallisiert und der Schmelzpunkt zu 81° bestimmt. Ausbeute 2 g.

Die aus dem Öl durch Krystallisation gewonnenen Krystalle sind mit den bei der Destillation erhaltenen, identisch. Sie krystallisieren in derben hexagonalen Stäbchen und besitzen einen angenehmen campherartigen Geruch. In verdünnter Kalilauge lösen sich die Krystalle auf, fallen aber auf Säurezusatz wieder unverändert aus. Die Krystalle sind mit Wasserdampf leicht flüchtig und lassen sich auf diese Weise am besten reinigen.

42,1 mg Subst.: 66,9 mg AgCl.

$C_6H_6O_2Cl_2$ Ber. Cl 39,22 Gef. Cl 39,31

Die Fraktionen 65—73° und 73—78° rochen beide nach Dichlormaleinsäuredichlorid und wurden mit etwa dem doppelten Volumen Alkohol herausgespült und schwach erwärmt, um noch vorhandenes Dichlormaleinsäuredichlorid zu verestern. Die alkoholische Lösung wurde mit wäßriger Kalilauge versetzt und erwärmt. Dabei blieb eine geringe Menge eines Öles zurück, das durch Ausäthern der erkalteten Lauge gewonnen wurde. Ausbeute 0,7 g.

Das Öl war schwach gelb gefärbt und konnte der geringen Menge wegen nicht destilliert werden.

50,2 mg Subst.: 80,7 mg AgCl.

$C_6H_6O_2Cl_2$ Ber. Cl 39,22 Gef. Cl 39,7

Die alkalische Lösung wurde angesäuert, wobei eine weiße krystalline Masse ausfiel. Diese wurde abfiltriert und aus Ligroin umkrystallisiert, Schmelzp. 81°. Die angesäuerte Lösung wurde ausgeäthert, der Äther getrocknet und verdampft. Es hinterblieb eine weiße Krystallmasse, die schon auf dem Wasserbade in Blättchen vom Schmelzp. 119° sublimierte und demnach Dichlormaleinsäure war.

Um die Konstitution der Krystalle vom Schmelzp. 81° zu ermitteln, wurde folgendermaßen gearbeitet: 1 g Krystalle wurden in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. In diese Lösung wurde im Verlauf von 12 Stunden Ozon eingeleitet. Das Ozon wurde mit Hilfe eines Siemens-Ozonisators und unter Verwendung von Bombensauerstoff hergestellt. Nach 12 Stunden

wurde das Lösungsmittel abgedampft. An der Substanz war keine Veränderung eingetreten. Der Schmelzpunkt blieb unverändert. Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser digeriert, wobei dieselben nicht in Lösung gingen. Es konnte auch kein Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden.

Farbstoff aus Dichlormaleinsäuredichlorid und 1-Amino-4-methoxyanthrachinon

a) Herstellung des Farbstoffes

10 g Dichlormaleinsäuredichlorid wurden in etwa 50 ccm Nitrobenzol gelöst und zu einer Lösung von 22,8 g 1-Amino-4-methoxyanthrachinon in 200 ccm Nitrobenzol hinzugegeben. Das Ganze wurde in einem Rundkolben mit Steigrohr auf 140°, zuletzt auf 180° erhitzt. Nach kurzem Erwärmen beginnt die Salzsäureabspaltung. Erst wenn die Salzsäureabspaltung nachläßt, wird die Temperatur von 140° auf 180° erhöht. Die Temperaturen müssen genau innegehalten werden, da sonst unentwirrbare Gemische gefärbter Substanzen entstehen, die keine Farbstoffeigenschaften besitzen. Hat die Salzsäureentwicklung vollständig aufgehört, so wird das Erhitzen unterbrochen. Der abgekühlte Kolbeninhalt, der zu einem ziemlich festen Brei erstarrt, wird mit Alkohol verdünnt und abgesaugt. Zur Entfernung des Nitrobenzols wird der erhaltene Niederschlag mehrere Male, zuletzt mit heißem Alkohol, gewaschen. Der Alkohol muß ganz farblos ablaufen. Zum Schluß wird der Farbstoff im Trockenschrank bei 50° getrocknet.

Das trockene Präparat ist dunkelbraun, unlöslich in Wasser, Säuren, und Lösungsmitteln.

Der Zusammensetzung nach dürfte der Farbstoff nicht einheitlich sein, was aus den stark voneinander abweichenden Analysenwerten hervorgeht.

43,0, 15,0 mg Subst.: 6,7, 3,4 mg AgCl. Gef. Cl 3,8 bzw. 5,6.

Ausbeute 5 g.

b) Färbungen

Die Färbungen wurden nach dem I. W.-Verfahren ausgeführt.[1]) 2 g mercerisierter Baumwolle wurden mit 0,14 g Farbstoff auf einen dunklen Ton gefärbt. Die Färbedauer

[1]) Zühlke, Leitfaden zum Färben von Textilfasern im Laboratorium.

betrug bei 50° 45 Minuten. Im Laufe der ersten 15 Minuten wurde die Baumwolle oft durch die Flotte gezogen, dann seltener. Die Küpe des Farbstoffes sieht schwarzbraun aus. Als Egalisierungsmittel wurde der Flotte vor dem Färben ein Tropfen Protektol zugesetzt. Nach 45 Minuten wurde die Baumwolle mit destilliertem Wasser gespült, dem 0,1 Liter Hydrosulfit zugesetzt war, dann mit Leitungswasser nachgewaschen. Als die Färbung egal aussah, wurde die Baumwolle mit Essigsäure–Kaliumbichromat abgesäuert, gewaschen und mit einer Lösung von 5 g Seife im Liter gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Baumwolle mit 10 prozent. Milchsäure aviviert. Zum Schluß wurde der Strang zum Trocknen aufgehängt. Die erhaltene Färbung war lebhaft dunkel-rotbraun.

Viscoseseide ist ausgiebiger als Baumwolle, daher genügt etwa $^3/_4$ der Farbstoffmenge, um denselben Farbton, wie auf Baumwolle zu erzielen. Die Kunstseide wurde vor dem Färben 10 Minuten mit 3 prozent. Natronlauge gekocht.

Nach dem oben geschilderten Verfahren wurden 4 g Viscoseseide „dunkel“, 8 g „mittel“ und 8 g „hell“ gefärbt. Die Ausfärbungen auf Viscoseseide sind schöner und lebhafter in den Tönen als die auf Baumwolle, so daß der Farbstoff für Kunstseide besonders geeignet zu sein scheint. Die „hellen“ Ausfärbungen sind rosenholzfarben, die „mittleren“ feurig rostbraun, die „dunklen“ tief rotbraun.

c) Prüfung auf Echtheit

1. Chlorechtheit. Verschiedene Ausfärbungen auf Baumwolle und auf Kunstseide wurden mit gebleichter Baumwolle verflochten und in Bleichlauge mit 1 g aktivem Chlor im Liter, gelegt. Nach 3 Stunden wurden die Proben, die unverändert aussahen, ausgedrückt, gespült und mit Salzsäure (2 ccm konz. Salzsäure im Liter) abgesäuert. Erst jetzt veränderte sich der Farbton der Proben, er wurde deutlich heller. Die Ausfärbungen bluteten aber nicht aus. Die veränderten Proben wurden nun in Hydrosulfit gelegt. Nach einiger Zeit erschien der alte Farbton unverändert wieder. Die Proben wurden gewaschen, getrocknet und mit den übrigen Ausfärbungen verglichen, wobei keine Veränderungen festgestellt werden konnten.

2. Waschechtheit. Es wurde zuerst eine schwache Waschprobe ausgeführt. Die Proben wurden mit gebleichter Baumwolle verflochten und bei 50° eine halbe Stunde lang mit einer Lösung von 5 g Seife und 3 g Soda im Liter, behandelt. Nach dieser Zeit wurden die Proben gleich oft in der Seifenlösung ausgedrückt (wie etwa beim Waschen), dann herausgenommen, gespült und getrocknet. Es konnte kein Ausbluten der Färbungen festgestellt werden. Der Farbton war auch unverändert geblieben.

Die starke Waschprobe wurde so ausgeführt, daß die mit gebleichter Baumwolle verflochtenen Proben in einem Kölbchen am Rückfluß mit der beschriebenen Seifenlösung eine halbe Stunde lang gekocht wurden. Die heiße Lösung wurde mit den Proben in einer Schale auf etwa 40—50° abgekühlt. Die einzelnen Proben wurden nun gleich oft in der Lösung ausgedrückt, herausgenommen, gespült, getrocknet und mit den übrigen Ausfärbungen verglichen. Die Ausfärbungen erwiesen sich sehr waschecht, es konnte kein Ausbluten festgestellt werden.

3. Reibechtheit. Einzelne gefärbte Fäden wurden vorsichtig an einem weißen Papier gerieben. Es fand keine Abfärbung auf dem Papier statt.

Farbstoff aus Dichlormaleinsäuredichlorid und 1-Aminoanthrachinon

8 g Dichlormaleinsäuredichlorid wurden in etwa 30 ccm Nitrobenzol gelöst und mit einer Lösung von 13 g 1-Aminoanthrachinon in 120 ccm Nitrobenzol versetzt und so lange in einem Kölbchen am Rückfluß auf 140° erhitzt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr zu bemerken war, was etwa in 20 Stunden eintrat. Auf keinen Fall darf die Temperatur über 145—150° steigen, da sonst Gemische alkohollöslicher gefärbter Substanzen entstehen, die keine Farbstoffeigenschaften besitzen. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkohol angerührt, abgesaugt und mit heißem Alkohol gewaschen, bis der Alkohol farblos abläuft. Der entstandene dunkelgelbe Farbstoff wird im Trockenschrank bei 50° getrocknet. Ausbeute 9 g = 42% d. Th.

158 mg Subst.: 7,7 mg AgCl. — 6,1 mg Subst.: 0,24 ccm N_2 (19°, 745 mm).

$C_{32}H_{16}O_6N_2Cl_2$	Ber.	Cl 11,85	N 4,7
	Gef.	„ 12,0	„ 4,5

Die Färbung wurde nach dem bereits geschilderten I. W.-Verfahren durchgeführt. Man muß aber bei längerer Färbedauer etwas mehr Natronlauge zusetzen, als bei dem oben beschriebenen Farbstoff. Die Küpe des erhaltenen Farbstoffes ist weinrot. Auch dieser Farbstoff zieht gierig auf Baumwolle und Kunstseide auf, wobei letztere Ausfärbungen viel lebhafter ausfallen, als auf Baumwolle. Die Ausfärbungen aller Stufen (hell, mittel und dunkel) zeigen ein intensives Gelb mit einem Stich ins Grüne.

Die Prüfung auf Echtheit wurde genau so durchgeführt wie bei dem geschilderten braunen „Methoxyfarbstoff". Auch das Ergebnis der Prüfung war dasselbe. Der gelbe Farbstoff erwies sich als außerordentlich waschecht, reibecht und beständig gegen Chlor.

Im Gegensatz hierzu ist der aus 5 g Dichlormaleinsäuredichlorid und 8 g 2-Aminoanthrachinon unter denselben Bedingungen hergestellte Farbstoff außerordentlich unecht. Der trockene Farbstoff ist gelbrot und zieht auf Baumwolle und Kunstseide mit gelber Farbe, die einen Stich ins Rote besitzt, auf. Die Ausfärbungen sind aber matt und werden schon durch Erhitzen mit Alkohol angegriffen.

Farbstoff aus 1-Amino-4-methylanthrachinon und Dichlormaleinsäuredichlorid

4 g Dichlormaleinsäuredichlorid wurden in 15 ccm Nitrobenzol gelöst und in einen Kolben gegeben, in dem sich eine Lösung von 5 g 1-Amino-4-methylanthrachinon in 85 ccm Nitrobenzol befand. Das Ganze wurde auf 160° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entstand. Nach dem Erkalten wurde mit Alkohol verdünnt, abgesaugt und längere Zeit mit heißem Alkohol gewaschen, bis der Alkohol farblos ablief. Der getrocknete Farbstoff sieht schwarzbraun aus. Ausbeute 2 g.

34,2 mg Subst.: 21,2 mg AgCl.

$C_{34}H_{20}O_6Cl_2$ Ber. Cl 11,9 Gef. Cl 15,34.

Die Ausfärbungen des Farbstoffes nach dem I. W.-Verfahren auf Baumwolle sind gelbbraun mit einem grünlichen Stich und in den Tönen matt. Mit diesem Farbstoff wurden keine weiteren Versuche ausgeführt.